

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

Influencia del Ga_2O_3 y Tm_2O_3 en las propiedades fisicoquímicas de vidrios de borosilicato luminiscentes obtenidos por sol-gel o fusión-enfriamiento

Tesis que presenta

M.C. Alejandro Santiago De la Rosa

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

En la especialidad en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica

Directores de Tesis

**Dra. Dora Alicia Cortés Hernández
Dr. José Escorcia García**

"El vidrio no solo es una ventana a través de la cual podemos ver el mundo, sino también un material que nos permite explorar y comprender los secretos del universo."
Anónimo.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Saltillo por las facilidades para llevar a cabo la experimentación.

A todo el personal que labora en el CINVESTAV Unidad Saltillo por ayudarme a realizar el desarrollo experimental de mi trabajo.

A mis directores de tesis la Dra. Dora A. Cortés Hernández y al Dr. José Escorcía García por apoyarme en todo momento, darme la oportunidad de crecer, seguir sus pasos y otorgarme su amistad. Les estoy agradecido por darme el aliento y la guía en los momentos de más necesidad, ya que esta tesis no podría haber realizado sin su ayuda.

A mis revisores, el Dr. José M. Almanza Robles, el Dr. José C. Escobedo Bocardo, el Dr. Alfredo Flores Valdés y el Dr. Oswaldo Burciaga Díaz por sus valiosos comentarios y su apoyo durante estos años.

A mis futuros colegas dentro de la unidad y a todos de quienes aprendí y me ayudaron en momentos difíciles, a todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis.

Dedicatoria

A mis madres Berzabe y Yolanda, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, valores y la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi amiga Daniela G., que estuvo conmigo a la distancia, soportó mi ausencia y mis descabellados mensajes.

A mis amigos que estuvieron junto a mi durante todo este tiempo, en especial a: Arizbe C., Stephy S., Francisco H. y Laura D.

A Josué B. que me apoyo en los buenos y malos momentos del doctorado, y en los tiempos más oscuros durante de la pandemia.

Resumen

En esta investigación se reporta la influencia del Ga_2O_3 y Tm_2O_3 sobre las propiedades fisicoquímicas de vidrios de borosilicato luminiscentes obtenidos por sol-gel o fusión-enfriamiento. Los vidrios base $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ obtenidos por fusión-enfriamiento presentan alta transparencia ($\sim 90\%$), mientras que la mayoría de los vidrios base $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ sintetizados por sol-gel presentan una transparencia ligeramente menor ($\sim 85\%$). Por otra parte, se determinó que todos los vidrios exhiben naturaleza amorfa debido a que presentan, en el patrón de difracción de rayos X, el halo ancho característico, éste se ubica alrededor de los ~ 23 y $\sim 30^\circ$ en 2θ y corresponden a los vidrios obtenidos por sol-gel y fusión-enfriamiento, respectivamente. Además, mediante FT-IR y XPS se encontró que estos óxidos se comportan como modificadores de red, debido a que su incorporación resultó en una mayor cantidad de oxígenos no puente, los cuales abren la estructura vítrea. Así mismo, la adición de Ga_2O_3 promovió la reducción de la E_g debido a que este óxido aporta una mayor cantidad de ONP, los cuales a su vez promueven el aumento del máximo de la banda de valencia. Adicionalmente, mediante PL se obtuvieron los espectros de luminiscencia de los vidrios dopados con Tm_2O_3 obtenidos por fusión enfriamiento mostraron dos picos bien definidos, éstos se encuentran centrados a ~ 457 y ~ 480 nm y corresponden a las transiciones del ion Tm^{3+} . Como resultado, estos vidrios bajo una excitación de luz UV emiten en color azul. Por otro lado, los vidrios dopados con Tm_2O_3 sintetizados por sol-gel presentaron un espectro de emisión ancho con un pico centrado a ~ 450 nm y otro de mayor tamaño a ~ 510 nm. El primer pico corresponde a transiciones del ion Tm^{3+} , mientras que el otro corresponde a transiciones de enlaces de carbono ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$). Esto último se debe a que el carbono del material orgánico residual empleado durante la síntesis queda incorporado en la matriz del vidrio, por lo que estos vidrios bajo una fuente de luz UV emiten en color blanco. Finalmente, dichos resultados no han sido reportados en la literatura, lo que representa una gran contribución al desarrollo de nuevos materiales luminiscentes destinados a aplicaciones como fósforos en iluminación de estado sólido.

Abstract

This research reports the influence of Ga_2O_3 and Tm_2O_3 on the physicochemical properties of luminescent borosilicate glasses obtained by sol-gel and fusion cooling. SiO_2 – CaO – B_2O_3 – Na_2O base glasses obtained by melt-quenching have a high transparency (~90%), while most sol-gel synthesized SiO_2 – CaO – B_2O_3 base glasses have slightly lower transparency (~85%). On the other hand, it was determined that all the glasses exhibit an amorphous nature due to presence of the characteristic wide halo in their X-ray diffraction patterns, this is located around ~ 23 and $\sim 30^\circ$ in 2θ and corresponds to the glasses obtained by sol-gel and melt-quenching, respectively. Besides, using FT-IR and XPS it was found that these oxides behave as network modifiers, since their incorporation results in a higher amount of non-bridging oxygen, which opens the glass structure. Furthermore, the addition of Ga_2O_3 promotes the reduction of E_g due to the fact that this oxide provides a higher amount of ONP, which promote the increase in the maximum of the valence band. In addition, the photoluminescence spectra of the Tm_2O_3 -doped glasses obtained by melt-quenching showed two well-defined peaks, these are centered at ~ 457 and ~ 480 nm and correspond to the Tm^{3+} ion transitions. As a result, these glasses emit a blue color under excitation from ultraviolet light. On the other hand, the sol-gel synthesized Tm_2O_3 -doped glasses presented a broad emission spectrum with a peak centered at ~ 450 nm and a larger one at ~ 510 nm. The first peak corresponds to Tm^{3+} ion transitions, while the other corresponds to carbon bond transitions (C=C, C=O). This effect is due to the carbon of the residual organic material used during the synthesis is incorporated into the matrix of the glass, that is the reason that these glasses emit a white color under a UV light source. Finally, these results have not been reported in the literature, which is a great contribution to the development of new luminescent materials for applications such as phosphors in solid-state lighting.

Índice de Figuras

Figura 2–1. Hongo bioluminiscente (a) [17], reacción quimioluminiscente del luminol (b) [18], caverna con minerales fotoluminiscentes (c) [19], lámpara fluorescente (d) [20] y material polimérico fosforescente (d) [21].	2
Figura 2–2. Diagrama esquemático que muestra una emisión debida a defectos intrínsecos (a) y extrínsecos (b), espectro de emisión de SrGa_2O_4 que muestra luminiscencia debido a defectos intrínsecos (c), espectro de emisión de $\text{ZnTa}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ de un centro luminiscente extrínseco (d) [23].	4
Figura 2–3. Diagrama de Jablonski. Los procesos radiativos y no radiativos se representan como flechas rectas y onduladas, respectivamente. Absorción (A), luminiscencia retardada (DL), fluorescencia (FL), conversión interna (IC), cruce entre sistemas (ISC), fosforescencia (PHOS), extinción (Q), estados singlete (S), estado de triplete (T), relajación vibracional (VR), estados vibracionales (v) [26].	6
Figura 2–4. Representación de un átomo de silicio en coordinación cuatro enlazado con oxígenos [38].	7
Figura 2–5. Estructuras de tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]$ con OP (vértices) compartidos con otros $[\text{SiO}_4]$; los tetraedros (a), (b), (c), (d), y (e) corresponden a 0, 1, 2, 3 y 4 vértices compartidos, respectivamente [41].	8
Figura 2–6. Representación esquemática de un vidrio de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [44].	8
Figura 2–7. Estructura de B_2O_3 formada por unidades de B coordinada triangularmente $[\text{BO}_3]$ [31].	10
Figura 2–8. Cambios estructurales en B_2O_3 al agregar un óxido alcalino (M); formación de oxígeno no puente con enlaces B–O–M (a) y conversión de boro coordinado triangularmente $[\text{BO}_3]$ en boro coordinado tetraédricamente $[\text{BO}_4]^-$ (b) [31].	11
Figura 2–9. Grupos estructurales en vidrios de borato binarios que contienen hasta 30% mol de M_2O [70].	11
Figura 2–10. Espectros de FT-IR de vidrios de borosilicato con adiciones de CaO reportados por Lai y cols. [71].	12
Figura 2–12. Solidificación de materiales cristalinos y vítreos que muestran cambios en el volumen específico. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) [37,82].	15
Figura 2–14. Representación de la reacción de hidrólisis y condensación de una molécula de TEOS (a) y comportamiento de la polimerización de la sílice proveniente de un precursor de alcóxidos en condiciones ácidas y básicas [74].	18
Figura 2–15. Contracción de los canales del gel resultado de la condensación entre los grupos funcionales Si–OH vecinos de un gel (a) y representación del fenómeno de sinéresis (b) [74,87].	19
Figura 2–16. Ilustración esquemática del mecanismo de evaporación y contracción de un gel, estado inicial con una fase de líquido/vapor, líquido y sólido (a), comienzo de la evaporización, contracción superficial de la red, y formación de los meniscos de los capilares (b), contracción	

dentro de la red, formación de poros sin fase líquida, y ruptura del gel en la fase sólida (c) [74,87].	20
Figura 2–17. Comportamiento de la fracción de la contracción y la pérdida en peso de un gel de borosilicato durante el tratamiento térmico [74].	21
Figura 2–18. Estructura de la configuración de Lewis de un átomo de un borato de trimetilo [74].	22
Figura 2–19. Arreglo tetraédrico del B en una estructura de un vidrio de borosilicato sintetizado mediante sol-gel [8,74].	22
Figura 2–20. Espectro de excitación-emisión del FB y FV (a). Intensidad de PL (b), rendimiento cuántico (c) y tiempo de decaimiento (d) del FV con diversas temperaturas de sinterizado. Variaciones de las intensidades relativas de PL en prueba de resistencia a la temperatura (c) y prueba de resistencia al calor (f) del FV. Coordenadas CIE e imágenes (g) del FV con diversos espesores (0.2-1.2 mm).	24
Figura 2–21. Espectros de TL de vidrios de Ga ₂ O ₃ –TeO ₂ –GeO ₂ dopados con Pr ³⁺ con 0 (a) y 16.5 (b) % mol de Ga ₂ O ₃ reportados por Środa y cols. [110].	25
Figura 2–22. Espectro de PL en el rango IR de vidrios y vitrocerámicos del sistema SiO ₂ –Ga ₂ O ₃ –Li ₂ O dopados con Er ³⁺ reportados por Gao y cols. en 2018 [114].	26
Figura 2–23. Espectros de emisión de vidrios de borosilicatos de zinc (a) y telurito de bario (b) dopados con Tm y sintetizados mediante fusión-enfriamiento [117,118].	27
Figura 2–24. Espectros de PL de vidrios del sistema B ₂ O ₃ –SiO ₂ –Al ₂ O ₃ –ZnO–Li ₂ O (a) y del sistema B ₂ O ₃ –TeO ₂ –PbO–ZnO–Li ₂ O–Na ₂ O (b) dopados con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol) reportados por Lakshminarayana y cols. en 2019 [121].	28
Figura 2–25. Espectros de PL de los vidrios PbO–B ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ –WO ₃ dopados con diversos contenidos de Tm ³⁺ y Dy ³⁺ (% mol) (a) y diagrama de bandas de niveles de energía de Tm ³⁺ y Dy ³⁺ reportados por Górný y cols. en 2018 [125].	29
Figura 2–26. Espectros de FT-IR (a) y de luminiscencia (b) de vidrios de borosilicatos con adiciones de Sm ₂ O ₃ [6].	30
Figura 6–1. Rampa de temperatura empleada para la obtención de vidrios mediante sol-gel.	36
Figura 6–2. Diagrama de proceso de síntesis de los vidrios sintetizados por sol-gel.	37
Figura 6–3. Rampa de temperatura empleada para obtención de vidrios mediante fusión-enfriamiento.	40
Figura 6–4. Diagrama de proceso de obtención de los vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento.	41
Figura 7–1. Patrones de DRX de vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ y B ₂ O ₃ (% mol).	45
Figura 7–2. Patrones de DRX de materiales luminiscentes de wollastonita dopados con Dy ₂ O ₃ (1-11% mol) [129].	46
Figura 7–3. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	47

Figura 7–4. Espectros de FT-IR de transmitancia (a) y absorbancia (b) de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	49
Figura 7–5. Espectros de FT-IR de absorbancia deconvolucionados de vidrios de la serie VBFE-1 con 0 (a), 2 (b), 4 (c) y 6 (d) % mol de Ga ₂ O ₃	49
Figura 7–6. Comportamiento del área bajo la curva de las bandas de los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	50
Figura 7–7. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B ₂ O ₃ (% mol).....	52
Figura 7–8. Espectro de FT-IR de wollastonita cristalina obtenida por sol-gel reportada por Adams y cols. en 2018 [142].....	52
Figura 7–9. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	53
Figura 7–10. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B ₂ O ₃ (% mol).....	54
Figura 7–11. Espectros de XPS de alta resolución de la señal de O 1s de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (a) y B ₂ O ₃ (b).....	56
Figura 7–12. Espectros de XPS de alta resolución de la señal O 1s de los silicatos de zinc y calcio con 0, 8 y 16% mol de Ga ₂ O ₃ reportados por Wren y cols. en 2012 [136].	56
Figura 7–13. Espectros de XPS de alta resolución de la señal B 1s de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (a) y B ₂ O ₃ (b).....	58
Figura 7–14. Espectros de XPS de alta resolución de la señal B 1s de vidrios de aluminosilicatos con 0, 8 y 16% mol de B ₂ O ₃ reportados por Huang y cols. en 2021 [144].	59
Figura 7–15. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk (F(R _∞)) de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (a) y B ₂ O ₃ (b).....	61
Figura 7–16. Espectros de UV-Vis (a) y gráficos de Tauc (b) de vidrios de telurio con molibdeno con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ y In ₂ O ₃ reportados por Almasbek y cols. en 2021 [150]....	61
Figura 7–17. E _g de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	62
Figura 7–18. E _g óptica de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B ₂ O ₃ (% mol).....	63
Figura 7–19. Espectro de absorción (a) y E _g (b) con diversos contenidos de B ₂ O ₃ (2, 4 y 6 % mol) reportados por Kumar y cols. en 2022 [158].	64
Figura 7–20. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	67
Figura 7–21. Patrones de DRX de vidrios con diversos óxidos modificadores, Li ₂ O (A), Na ₂ O (B) y K ₂ O (C) reportados por Lakshminarayana y cols. en 2020 [159].	67
Figura 7–22. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).....	68
Figura 7–23. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	69

Figura 7–24. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBF2E-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).....	71
Figura 7–25. Espectros de FT-IR de vidrios de boratos con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol) reportados por Monisha y cols. en 2021[160].....	71
Figura 7–26. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) de VBF2E-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).	72
Figura 7–27. E_g de los vidrios de la serie VBF2E-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).	73
Figura 7–28. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) de los vidrios de la serie VBF2E-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).	74
Figura 7–29. Espectro de reflectancia UV-vis de vidrios de telurio con diversos contenidos de Tm_2O_3 (a) y gráfico de relación de E_g de los vidrios de borato respecto al contenido de SnO_2 (b), reportados por Vani y cols. en 2021 [117] y por Abouhaswa y cols. en 2018 [162], respectivamente.	75
Figura 7–30. Comportamiento de E_g de los vidrios de la serie VBF2E-2 en función del contenido de Tm_2O_3 (% mol).	76
Figura 7–31. Espectros de PL de los vidrios de la serie VBF2E-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol). Las imágenes insertadas muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz azul bajo luz n-UV de 370 nm.....	77
Figura 7–32. Espectros de PL de vidrios de borato dopados con Tm_2O_3 (% mol) reportados por Monisha y cols. en 2021 [160].	78
Figura 7–33. Curvas de ATG y ATD de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 (a) y 22.5 (b) % mol de B_2O_3 , secados durante la síntesis a TA (línea continua) y 50 °C (línea punteada).	82
Figura 7–34. Curvas de DSC de vidrios de borosilicato dopados con diversos contenidos de MnO (% mol) reportadas por Vander Stouw y cols. en 2020 [166].....	83
Figura 7–35. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 y 22.5% mol de B_2O_3	84
Figura 7–36. Patrones de DRX de vidrios de borosilicato con zinc y magnesio sintetizados por sol-gel reportados por Damian-Buda y cols. en 2022 [168].....	85
Figura 7–37. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 (A) y 22.5 (B) % mol de B_2O_3 secados a TA y 50°C.	87
Figura 7–38. Espectro de FT-IR de transmitancia de ácido bórico (H_3BO_3 , Sigma Aldrich)...	88
Figura 7–39. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14% mol de B_2O_3 secados a TA (a) y 50°C (b) tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.	91
Figura 7–40. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B_2O_3 secados a TA (a) y 50°C (b) tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.....	91
Figura 7–41. Espectros de FT-IR de transmitancia de VBSG-1 con 14% mol de B_2O_3 secados a TA tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.	93
Figura 7–42. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14% mol de B_2O_3 secados a 50 °C y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.	94

Figura 7–43. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B ₂ O ₃ secados a TA y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.	95
Figura 7–44. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B ₂ O ₃ secados a 50 °C y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.	95
Figura 7–45. Comportamiento de la densidad de los vidrios de la serie VBSG-2 en función de los contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	99
Figura 7–46. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-2 con diferente contenido de Tm ₂ O ₃ (% mol).	100
Figura 7–47. Imágenes de MET de vidrios con 0 (a – c) y 1% mol (d – f) de Tm ₂ O ₃	101
Figura 7–48. Mapeo elemental de EDX de C, O, Si y Tm, y espectro EDX del vidrio con 1% mol de Tm ₂ O ₃	101
Figura 7–49. Curvas de ATG y DSC de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	102
Figura 7–50. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	105
Figura 7–51. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	106
Figura 7–52. Deconvolución de espectros de XPS de alta resolución de Si 2p, B 1s, C 1s y O 1s de los de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	107
Figura 7–53. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk (F(R _∞)) de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	109
Figura 7–54. E _g de los vidrios de la serie VBSG-2 con diferentes contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	110
Figura 7–55. Espectros de PL de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ _{ex}) de 370 (a) y 405 (b) nm. Las imágenes insertadas muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz n-UV de 370 nm. Se utiliza como referencia un VBF2 dopado con Tm ₂ O ₃ con 1% mol.	112
Figura 7–56. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).	114
Figura 7–57. Espectros de excitación (L) y emisión (E) del vidrio con 0.75% mol de Tm ₂ O ₃ registrados a TA utilizando una esfera integración.	114
Figura 7–58. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (% mol).	117
Figura 7–59. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferente contenido de CaO.	119
Figura 7–60. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk (F(R _∞)) de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO.	121
Figura 7–61. Espectros de absorción de PQC reportados por Joseph y Thomas en 2022 [201].	121

Figura 7–62. E_g de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (% mol).	122
Figura 7–63. Espectros de PL (a) e imágenes (b) de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 nm. Las imágenes muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz UV de 370 nm.	124
Figura 7–64. Espectros de PL de una solución de etanol con diferentes contenidos de PQC reportados por Ge y cols. en 2021 [205].	124
Figura 7–65. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO (% mol).	125
Figura 7–66. Imágenes de las propiedades luminiscentes de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO bajo una fuente de excitación de 370 nm.	126
Figura 7–67. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	129
Figura 7–68. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	131
Figura 7–69. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga ₂ O ₃	132
Figura 7–70. E_g de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	133
Figura 7–71. Espectros de PL (a) e imágenes (b) de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga ₂ O ₃ analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 nm. Las imágenes muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz UV de 370 nm.	134
Figura 7–72. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).	135
Figura 7–73. Imágenes de las propiedades luminiscentes de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ bajo una fuente de excitación de 370 nm.	135

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición de vidrios con diversos contenidos de Sm (% mol) Campos y cols. [6].	30
Tabla 2. Precursores empleados para la síntesis de vidrios mediante sol-gel.	34
Tabla 3. Precursores para la síntesis de vidrios mediante fusión-enfriamiento.....	34
Tabla 4. Composición y nomenclatura de los vidrios sintetizados mediante el método de sol-gel.	38
Tabla 5. Composición y nomenclatura de los vidrios obtenidos mediante la técnica de fusión- enfriamiento.....	39
Tabla 6. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios dopados con Ga ₂ O ₃ y B ₂ O ₃	48
Tabla 7. Recopilación de datos de los espectros de FT-IR deconvolucionados de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ (% mol).....	50
Tabla 8. Composición y nomenclatura de los vidrios de borosilicato obtenidos por fusión- enfriamiento con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃ y Tm ₂ O ₃	66
Tabla 9. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga ₂ O ₃	70
Tabla 10. Composición, condiciones evaluadas y nomenclatura de los VBSG.	80
Tabla 11. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de borosilicato.	86
Tabla 12. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de borosilicato.	92
Tabla 13. Composición, condiciones evaluadas y nomenclatura vidrios de borosilicato sintetizados por sol-gel.	97
Tabla 14. Composición química experimental de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).....	98
Tabla 15. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm ₂ O ₃	104
Tabla 16. Energía de enlace (BE, eV) y área (%) de los picos de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm ₂ O ₃ (% mol).....	108
Tabla 17. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO (% mol).	118
Tabla 18. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-4 con Ga ₂ O ₃ (% mol).....	130

Glosarios de abreviaturas y términos

°C	Grados Celsius.
ATD	Análisis termo diferencial.
ATG	Análisis termogravimétrico.
CCT	Temperatura de color correlacionada.
CIE	Coordenadas de cromaticidad del color (Commission Internationale de l'Eclairage).
DRX	Difracción de rayos X.
DSC	Calorimetría de barrido diferencial.
E_g	Brecha de banda prohibida óptica.
FL	Fluorescencia.
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
IC	Conversión interna.
ICP	Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.
IRC	Índice de rendimiento cromático.
ISC	Cruce entre sistemas.
K	Grados Kelvin.
M	Ion metálico (alcalino, alcalinotérreo o de transición).
n	índice de refracción.
ONP	Oxígenos no puente.
OP	Oxígenos puente.
PHOS	Fosforescencia.
PL	Fotoluminiscencia.
Q^n	Tetraedro de silicio con n números de tetraedros compartidos.
R	Radical alquilo (C_nH_{2n+1}).
TA	Temperatura ambiente.
T_c	Temperatura de cristalización.
MET	Microscopia electrónica de barrido.
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo.
TL	Termoluminiscencia.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_m	Temperatura de fusión.
TMB	Borato de trimetilo.
UV	Ultravioleta.
UV-Vis	Espectroscopia UV-visible.
VBFE	Vidrios de borosilicato sintetizados por fusión-enfriamiento.
VBSG	Vidrios de borosilicato sintetizados por sol-gel.
VR	Relajación vibratoria.
X	Radical halógeno.
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1. Luminiscencia.....	2
2.2. Mecanismo de luminiscencia.....	5
2.3. Materiales vítreos	7
2.4. Vidrios de borosilicato	10
2.5. Métodos de obtención de vidrio	12
2.5.1 Vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento	13
2.5.2 Vidrios obtenidos por sol-gel	15
2.6. Materiales luminiscentes	23
3. Justificación	31
4. Hipótesis.....	32
5. Objetivos y metas	33
5.1. Objetivo general	33
5.2. Objetivos específicos.....	33
1.3. Meta.....	33
6. Metodología.....	34
6.1. Materias primas	34
6.2. Síntesis de vidrios de borosilicato mediante el método de sol-gel.....	35
6.2. Síntesis de vidrios de borosilicato mediante fusión-enfriamiento.....	39
6.3. Caracterización de los materiales	42
6.3.1 Análisis térmico.....	42
6.3.2 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP).....	42
6.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	42
6.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	42
6.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	43
6.3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	43
6.3.7 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa (UV-Vis).....	43
6.3.8 Fotoluminiscencia (PL)	43
7. Resultados.....	45
7.1 Vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento.....	45
7.1.1 Efecto del Ga_2O_3 y B_2O_3 en los vidrios con el sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$	45

7.1.2 Efecto del Tm_2O_3 y Ga_2O_3 en los vidrios del sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$	66
7.2 Vidrios obtenidos por sol-gel	80
7.2.1. Efecto del contenido de B_2O_3 , temperatura de secado y de tratamiento térmico en vidrios basados en el sistema $SiO_2-B_2O_3$	81
7.2.2. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en vidrios en el sistema $SiO_2-B_2O_3$	90
7.2.3. Efecto del contenido de Tm_2O_3 , CaO y Ga_2O_3 en los vidrios con el sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Ga_2O_3-Tm_2O_3$	97
7.2.3.1. Efecto del contenido de Tm_2O_3 , en los vidrios con el sistema $SiO_2-B_2O_3-Tm_2O_3$	98
7.2.3.2 Efecto del contenido de CaO en los vidrios base $SiO_2-B_2O_3-Tm_2O_3-CaO$	116
7.2.3.3 Efecto del contenido de Ga_2O_3 en los vidrios $SiO_2-B_2O_3-CaO-Tm_2O_3$	128
8. Conclusiones generales	137
9. Trabajo futuro	139
10. Anexos	140
11. Bibliografía.....	142

1. Introducción

Algunos de los materiales con más uso en la actualidad son los materiales vítreos, ya que son ampliamente utilizados en la vida cotidiana desde artículos domésticos hasta en materiales de construcción. Aunado a esto, los vidrios se sintetizan mediante métodos sencillos, tal como fusión-enfriamiento. Por otra parte, los vidrios se fabrican por rutas químicas como sol-gel, los cuales presentan mejores propiedades debido a la alta pureza de los precursores empleados. Los vidrios se usan para aplicaciones ópticas debido a las interacciones que tienen con la luz, como absorción, transmisión, reflexión y luminiscencia, por mencionar algunas. Los vidrios de óxidos cerámicos pueden ser luminiscentes cuando son dopados con otros elementos, principalmente elementos lantánidos, los cuales son utilizados como centros de activación que les confieren dicha propiedad, un ejemplo es el Tm_2O_3 [1–3]. Los materiales vítreos mayormente empleados en aplicaciones luminiscentes están basados en los sistemas silicato, aluminosilicato y borosilicato, ya que tienen bajo índice de refracción y baja dispersión de la luz [4,5]; no obstante, el sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$ es preferido en virtud de que posee mejor estabilidad química y mayor solubilidad de iones luminiscentes [6–8]. Las propiedades luminiscentes de estos vidrios se adecuan mediante la modificación de la matriz vítrea, lo que se logra con la incorporación de óxidos modificadores o formadores de red, por ejemplo, el Ga_2O_3 [9–11]. Por otra parte, el estudio de vidrios de borosilicato con diversos contenidos de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 sobre las propiedades fisicoquímicas y luminiscentes no se ha estudiado a fondo, lo anterior debido a que se puede obtener una gran variedad de vidrios con distintas composiciones químicas. En virtud de lo mencionado, en esta investigación se estudió la influencia que tienen los óxidos de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 sobre las propiedades luminiscentes de vidrios basados en el sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$. Con el fin de analizar la composición y estructura molecular de los óxidos presentes en estos vidrios, se llevó a cabo un estudio utilizando diversas técnicas, entre ellas: DRX, MET, FT-IR, XPS, UV-vis y PL. Estas técnicas permitieron observar y comprender el comportamiento de los óxidos de manera detallada.

2. Antecedentes

2.1. Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno óptico en el cual un material emite luz visible o radiación electromagnética en respuesta a ciertos estímulos. Esta emisión de luz puede ocurrir de diferentes maneras, dependiendo de la naturaleza del material y del proceso involucrado [12,13]. Existen varios tipos de luminiscencia, los más comunes se enlistan a continuación. La bioluminiscencia es un fenómeno que se encuentra en organismos vivos. Se produce cuando ciertos organismos, como hongos, generan y emiten luz como resultado de reacciones bioquímicas en su cuerpo, tal como se observa en la Figura 2–1a [14,15]. La quimioluminiscencia es la emisión de luz como resultado de una reacción química. Se produce cuando una reacción química libera energía en forma de luz visible. Un ejemplo común de quimioluminiscencia es la luz producida por las sustancias luminosas, tal como se muestra en la Figura 2–1b [14,16]. La fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) es la emisión de luz cuando un material es expuesto a una fuente de energía electromagnética (fotones) y debido a transiciones electrónicas del material se libera la energía absorbida en forma de luz, así como se observa en la Figura 2–1c. Todos estos tipos de luminiscencia tienen aplicaciones en muchas áreas, como la investigación científica, la medicina, la seguridad y la iluminación en estado sólido, etc.

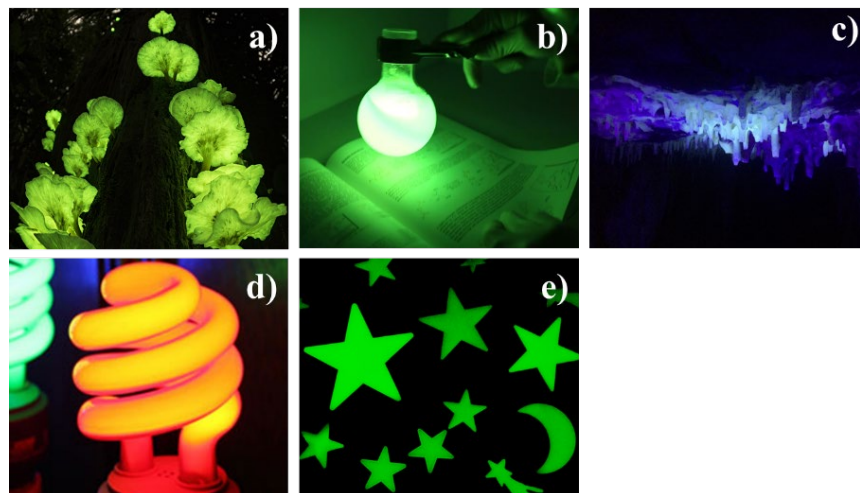


Figura 2–1. Hongo bioluminiscente (a) [17], reacción quimioluminiscente del luminol (b) [18], caverna con minerales fotoluminiscentes (c) [19], lampara fluorescente (d) [20] y material polimérico fosforescente (d) [21].

En el presente trabajo se presentó especial atención al fenómeno de la PL, la cual puede ser clasificada, en función del tiempo de duración de la emisión posterior a la irradiación; en fluorescencia y la fosforescencia. La fluorescencia es el tipo de luminiscencia más conocida, ésta ocurre cuando un material absorbe energía en forma de luz, generalmente luz UV, para luego emitir luz visible a una longitud de onda mayor. Esta emisión es instantánea y cesa tan pronto como se detiene la fuente de excitación; el orden del tiempo de la fluorescencia es $>10^{-8}$ s. Un ejemplo común de fluorescencia es la luz emitida por las lámparas fluorescentes, como se muestra en la Figura 2-1d [13,14]. Por otra parte, la fosforescencia, a diferencia de la fluorescencia, implica una emisión de luz retardada o persistente después de que la excitación de energía es detenida, es decir, el material fosforescente continúa emitiendo luz durante un período de tiempo más prolongado; el orden del tiempo es $<10^{-8}$ s. Un ejemplo conocido de fosforescencia son los objetos luminosos que brillan en la oscuridad después de ser irradiados con luz, como algunos pigmentos y materiales base de polímeros de carbono, como se aprecia en la Figura 2-1e [14,22]. Además de lo expuesto anteriormente, la PL puede ser clasificada en función del modo en que emiten: PL intrínseca y extrínseca. La fotoluminiscencia intrínseca se produce básicamente por la estructura electrónica del material al ser excitado con una energía mayor que la de la brecha de energía (E_g). Durante el proceso ocurren recombinaciones par electrón-hueco, promoviendo que un electrón sea excitado, ocasionando una transición de la banda de valencia a la banda de conducción y al relajarse produce una emisión característica de la E_g del material. El esquema de este proceso se ejemplifica en la Figura 2-2a [23]. Algunos ejemplos de materiales con este tipo de luminiscencia son: el arseniuro de galio (GaAs), el sulfuro de cadmio (CdS), el óxido de zinc (ZnO) y puntos cuánticos de carbono (PQC) [14,24-26]. La fotoluminiscencia extrínseca ocurre en materiales dopados con iones o compuestos luminiscentes, los cuales son mayormente sólidos inorgánicos y se encuentran incorporados dentro de una matriz huésped. Esta última tiene que ser transparente a la longitud de onda que será irradiada para evitar las pérdidas de absorción. El material huésped suele ser dopado de manera intencional con compuestos que promuevan la luminiscencia, usualmente es un elemento con transiciones radiativas, por ejemplo, metales de transición (Co, Cu, Zn, Ag, etc.) y elementos de tierras raras (Ce, Sm, Dy, Tm, etc.), los cuales son empleados como centros luminiscentes llamados activadores [12,24-26].

Los materiales con fotoluminiscencia extrínseca utilizan una fuente de luz externa, usualmente con una longitud de onda de mayor energía a la que se emite, ésta excita los estados electrónicos del activador alcanzando estados de mayor energía, después este material regresa a un estado fundamental de menor energía, emitiendo durante este proceso un fotón de menor energía y produciendo la luminiscencia. Los centros luminiscentes de elementos lantánidos se caracterizan por tener incompleto el orbital 4f, lo cual indica que poseen una estrecha banda de emisión y absorción debido a transiciones de tipo $4f \rightarrow 4f$, dando como resultado, emisiones en longitudes de onda bien definidas, tal como se muestra en la Figura 2–2b [2,23,27,28]. Como se ha expuesto previamente, el modo en el que ocurre la emisión de luz en los dos tipos de PL varía en función del material emisor. En el presente estudio, se abordará principalmente el mecanismo de fluorescencia extrínseca, el cual se describirá a continuación.

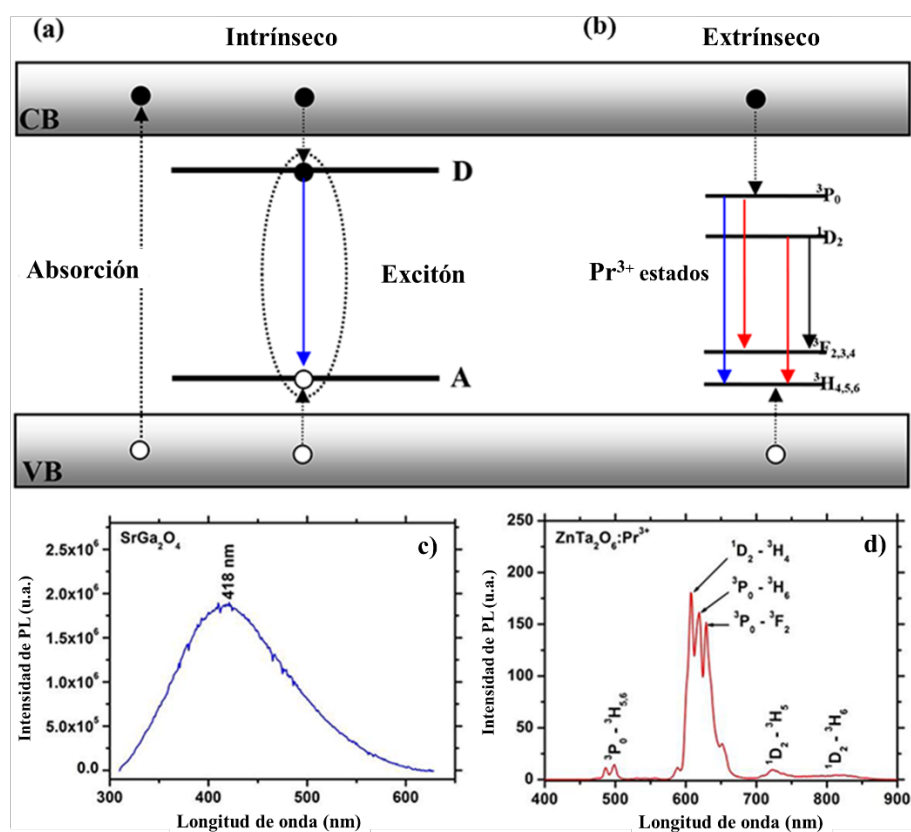


Figura 2–2. Diagrama esquemático que muestra una emisión debida a defectos intrínsecos (a) y extrínsecos (b), espectro de emisión de SrGa_2O_4 que muestra luminiscencia debida a defectos intrínsecos (c), espectro de emisión de $\text{ZnTa}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ de un centro luminiscente extrínseco (d) [23].

2.2. Mecanismo de luminiscencia

Para describir el mecanismo de la PL usualmente se usa el diagrama de Jablonski [25,26,29], véase la Figura 2–3. Durante este fenómeno ocurren diferentes procesos físicos que pueden clasificarse en dos categorías principales: radiativos, que generan emisión de luz y no radiativos, las que no propician emisión. Los procesos radiativos implican la absorción, emisión o interacción de fotones y se representan en el diagrama mediante flechas rectas [26,29]. Por otro lado, los procesos no radiativos no generan fotones y se indican con flechas onduladas [23,25]. El mecanismo de PL comienza con la absorción de fotones (A), el cual se lleva a cabo en un tiempo del orden de 10^{-15} s, y proporciona energía a los electrones en el estado fundamental (S0) para que éstos logren pasar a estados de mayor energía (S1, S2...). Los electrones excitados interactúan con los fonones y experimentan relajación vibratoria (VR) hasta el estado vibratorio más bajo del estado electrónico excitado cediendo parte de su energía en forma no radiativa (pérdidas fonónicas). Estos electrones también transfieren energía de forma no radiativa por conversión interna (IC), que ocurre cuando un estado vibratorio de un estado excitado electrónicamente superior se acopla a un estado vibratorio de un estado electrónico inferior. El período de tiempo de ambos procesos es del orden de 10^{-12} s [26,29]. Después de esta etapa ocurre la fluorescencia (FL), donde los electrones excitados retornan a su estado fundamental y en el proceso se emiten fotones de menor energía en comparación con los fotones que se proporcionaron durante la excitación. Además, algunos electrones pueden ceder su energía por algún proceso no radiativo (evanescencia); este proceso es lento del orden de 10^{-9} a 10^{-7} s [23,24,26,29]. Por otra parte, dos mecanismos ligeramente distintos ocurren cuando los electrones en un estado único excitado (espín apareado $\downarrow\uparrow$) experimentan un cruce entre sistemas (ISC), estos mecanismos son la fosforescencia (PHOS) [26,29]. Estos fenómenos ocurren durante un ISC, donde un electrón en un estado de singlete excitado (espín apareado $\downarrow\uparrow$) pasa a un estado de triplete excitado energéticamente diferente al estado singlete (espín no apareado $\uparrow\uparrow$). Después de que el electrón excitado atraviesa por el ISC y regresa al estado fundamental, el electrón libera la energía absorbida en forma de luz, pero ésta es una transición lenta del orden de 10^{-8} a 10^{-3} s [25,26,29]. Además, se considera que esta transición es poco probable, es decir, esta transición no debe ocurrir de acuerdo con las estrictas reglas de selección electrónica (la transición espín no está permitida de acuerdo con las reglas de máxima multiplicidad de Hund). Sin embargo, éstas se vuelven débilmente permitidas debido al acoplamiento electrón-fonón.

En este caso, los electrones pueden liberar energía por emisión de fosforescencia, una transición radiativa prohibida muy lenta del orden de 10^{-4} a 10^{-1} s [23,25,26,29].

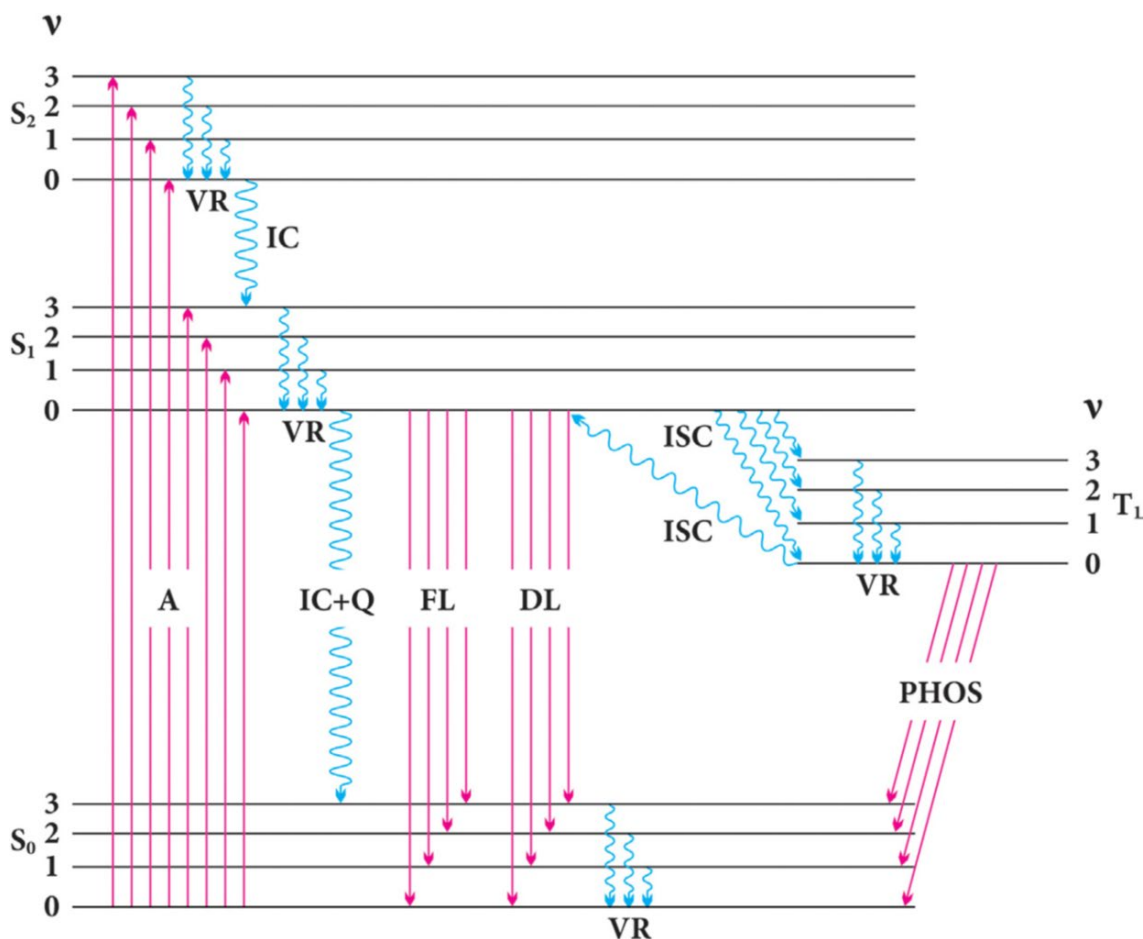


Figura 2–3. Diagrama de Jablonski. Los procesos radiativos y no radiativos se representan como flechas rectas y onduladas, respectivamente. Absorción (A), luminiscencia retardada (DL), fluorescencia (FL), conversión interna (IC), cruce entre sistemas (ISC), fosforescencia (PHOS), extinción (Q), estados singlete (S), estado de triplete (T), relajación vibracional (VR), estados vibracionales (ν) [26].

El mecanismo de fluorescencia mencionado previamente se encuentra presente en diversos materiales cerámicos, los cuales pueden ser cristalinos, vítreos o vitrocerámicos. El centro de luminiscencia (activador) comúnmente está compuesto por materiales que poseen niveles electrónicos incompletos, tales como elementos pertenecientes a los bloques d o f. Estos elementos deben estar incorporados o embebidos dentro de una matriz huésped, la cual debe satisfacer ciertas características para albergar los iones luminiscentes, como son: i) solubilidad de iones activos, ii) alta transparencia para las longitudes de onda de excitación y emisión, iii)

bajas pérdidas de energía fonónica y iv) estabilidad química, mecánica y térmica [6,30]. Los vidrios exhiben adecuadas características para hospedar elementos activadores debido que presentan excelentes propiedades estructurales, alta estabilidad térmica y química, índice de refracción relativamente bajo y pueden albergar una gran cantidad de iones dopantes debido a su desorden molecular [3,28,31–33].

2.3. Materiales vítreos

Los vidrios presentan propiedades similares a los sólidos, como rigidez mecánica, elasticidad y dureza. No obstante, estos materiales no se consideran sólidos, puesto que carecen de estructura cristalina. Debido al complejo estado del vidrio, establecer una definición no es tarea fácil, por lo que diversos autores han definido este material [34–36], como Zanotto y Mauro quienes en 2017 [37] publicaron una definición más adecuada, la cual menciona que “*El vidrio es un estado de la materia no cristalino, metaestable, que parece sólido en una escala de tiempo corta, pero que se relaja continuamente hacia el estado líquido, siendo su destino final la cristalización*”. Así como su compleja definición, los vidrios pueden poseer composiciones complejas, siendo los vidrios cerámicos los mayormente empleados en la vida cotidiana o la industria. Los vidrios cerámicos tienen composiciones base óxidos (por ejemplo: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O), siendo el vidrio de sosa-cal el mayormente empleado [38–40]. Los vidrios cerámicos más comunes están compuestos principalmente por óxido de silicio (SiO_2), óxido de boro (B_2O_3) y óxido de fósforo (P_2O_5). A estos tipos de compuestos se les denomina óxidos formadores de red vítrea, ya que permiten producir por sí mismos un vidrio. Los vidrios base SiO_2 presentan tetraedros de silicio [SiO_4], cada uno de estos tetraedros se compone de un ion de silicio (Si^{4+}) que se encuentra covalentemente enlazado a 4 átomos de oxígeno (O^{2-}), tal como se muestra en la Figura 2–4. A los átomos de oxígeno que se entrelazan y forman cadenas largas entre sí se les denomina oxígenos puente (OP) [38].

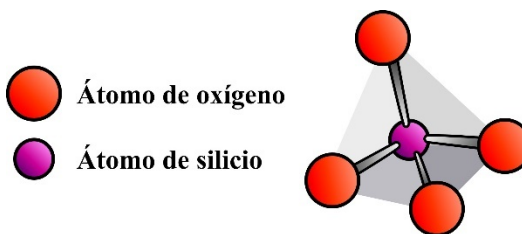


Figura 2–4. Representación de un átomo de silicio en coordinación cuatro enlazado con oxígenos [38].

Las estructuras de $[\text{SiO}_4]$ se pueden identificar a partir de cuantos OP (vértices) comparten con otros tetraedros $[\text{SiO}_4]$. Se usa la nomenclatura Q^n , donde Q es un tetraedro de silicio y n indica el número de tetraedros compartidos, el cual puede ser desde 0 hasta 4 vértices, los cuales se muestran en la Figura 2–5 [41].

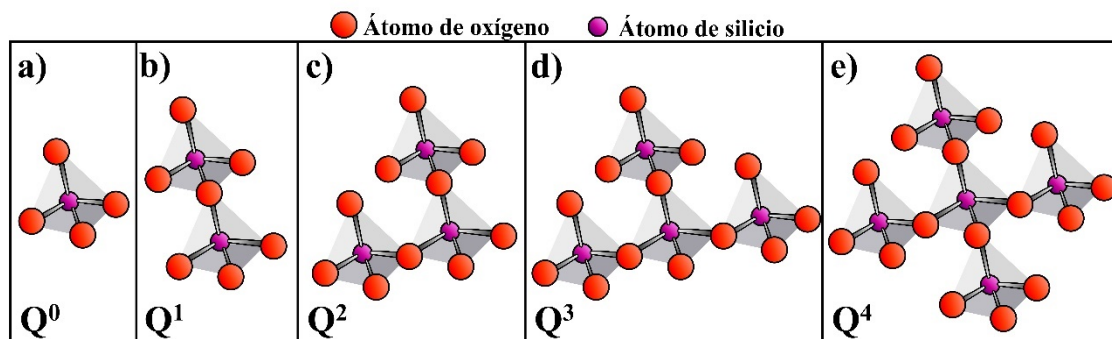


Figura 2–5. Estructuras de tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]$ con OP (vértices) compartidos con otros $[\text{SiO}_4]$; los tetraedros (a), (b), (c), (d), y (e) corresponden a 0, 1, 2, 3 y 4 vértices compartidos, respectivamente [41].

La estructura de los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ en la red del vidrio es modificada por la adición de ciertos óxidos, usualmente son cationes alcalinos o alcalinotérreos (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}), éstos abren la estructura vítrea y modifican su estabilidad química. Los átomos de oxígeno de estos óxidos se incorporan a la red rompiendo los enlaces Si-O-Si de los vértices de los $[\text{SiO}_4]$, tal como se muestra en la Figura 2–6. A los átomos de oxígeno que resultan del rompimiento de la red vítrea se les denomina oxígenos no puente (ONP), así como se ve en la Figura 2–6 [42,43].

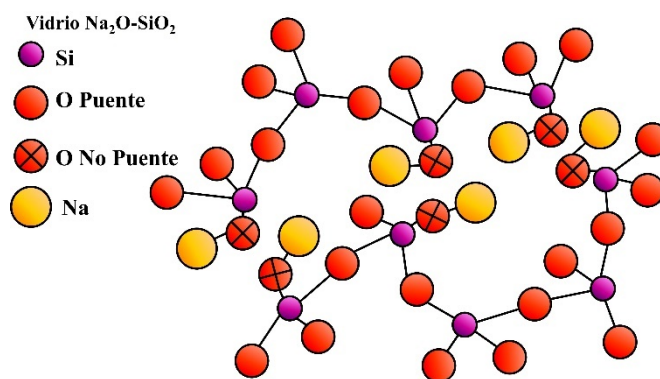


Figura 2–6. Representación esquemática de un vidrio de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [44].

Los vidrios con alto contenido de sílice ($>70\%$ mol [45,46]) se emplean para diversas aplicaciones ópticas debido principalmente a que son materiales aislantes ($E_g > 3.5\text{ eV}$

[7,47,48]), exhiben un gran rango óptico de transmisión (~ 0.3 a $\sim 1.8 \mu\text{m}$ [49]), poseen baja densidad ($\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$ [50]), índice de refracción bajo (~ 1.5 [51,52]) y su manufactura es considerablemente económica. Sin embargo, los altos contenidos de sílice dificultan la obtención de un material completamente vítreo debido a que se requieren altas velocidades de enfriamiento (10^{12} K/s [53,54]). En consecuencia, durante el enfriamiento ocurre una separación de fases, donde el material puede tener una zona altamente amorfa mientras que otra puede ser cristalina o puede tener zonas de inmiscibilidad entre fases, a este fenómeno se le denomina descomposición espinodal. Dicho efecto se puede evitar reduciendo la temperatura de fusión necesaria para fabricar el vidrio mediante la adición de óxidos modificadores a la mezcla de precursores [45,53,55,56].

La incorporación de óxidos modificadores en la red vítrea cambia las propiedades de los vidrios, como el punto de fusión que promueve a que se facilite su trabajabilidad y procesamiento debido a que baja la viscosidad del vidrio [55]. Además, la adición de iones más pesados a la red vítrea afecta la densidad efectiva de los vidrios. A su vez, las propiedades ópticas están estrechamente ligadas a la densidad, ya que la luz que interactúa con estos materiales será diferente, por ejemplo, un vidrio de germanio con plomo tendrá un índice de refracción y una reflectancia mayor en comparación con el vidrio de germanio debido al alto peso molecular y densidad del PbO [57]. Otra característica que es afectada es la estabilidad química, pues los óxidos modificadores pueden mejorar la resistencia química del vidrio, haciéndolo más resistente a la corrosión y a los ataques de sustancias químicas, como por ejemplo un vidrio con adiciones de cromo [58]. Cada óxido tiene efectos distintos en las propiedades del vidrio, por lo que la selección del óxido adecuado se realiza en función de los requisitos particulares del producto final [59]. Los vidrios de silicatos con diversos contenidos de óxidos alcalinos o alcalinotérreos presentan resistencia a la cristalización, sin embargo, diversos estudios [56,60–63] mencionan que estos vidrios pueden fácilmente promover la descomposición espinodal, la cual es una propiedad muy importante, debido a que limita las propiedades del vidrio. Sin embargo, diversos autores [56,64–68] mencionan que el incorporar B_2O_3 a las mezclas de vidrios de silicato disminuye la descomposición de fases del vidrio, promoviendo la obtención de vidrios transparentes con excelentes propiedades térmicas y químicas.

3.4. Vidrios de borosilicato

El óxido de boro es quizás el mejor formador de vidrio (incluso mejor que la sílice), ya que los cristales de B_2O_3 son difíciles de obtener mediante una fusión a las velocidades de enfriamiento lentas, dificultando la formación de un vitrocerámico. La estructura de este óxido está constituida por un átomo de B coordinado triangularmente, denominada estructura o grupo $[BO_3]$, éstos se encuentran completamente interconectados con otros átomos de boro formando enlaces puente con otros oxígenos, tal como se muestra en la Figura 2-7 [31,56,69].

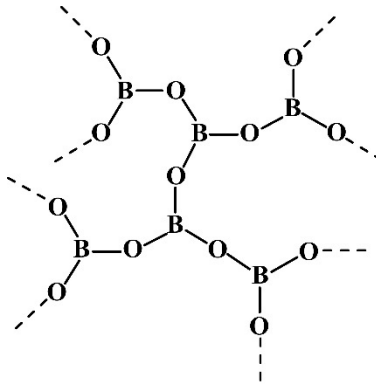


Figura 2-7. Estructura de B_2O_3 formada por unidades de B coordinada triangularmente $[BO_3]$ [31].

Para modificar la red vítrea y adecuar sus propiedades, como disminuir las temperaturas de fusión de un vidrio de B_2O_3 , se emplean diversos óxidos modificadores de red (óxidos alcalinos y alcalinotérreos). Mediante la adición de un ion alcalino (M) a la matriz vítrea que contiene cierta cantidad de B_2O_3 puede ocurrir alguno de los dos mecanismos siguientes:

1. Cada ion alcalino o alcalinotérreo convierte un OP en un ONP y se une al $[BO_3]$, como en los vidrios de silicato, tal como se muestra en la Figura 2-8a.
2. Un grupo $[BO_3]$ se convierte en un $[BO_4]^-$. Como el boro es un ion trivalente, la presencia de cuatro oxígenos deja al grupo $[BO_4]^-$ con una carga negativa neta, que se neutraliza con el ion alcalino univalente unido libremente al grupo, tal como se muestra en la Figura 2-8b. Esta conversión produce un mayor nivel de conectividad de red (sin la creación de ONP), lo que resulta en un aumento de la temperatura de transición vítrea y un menor coeficiente de expansión térmica; a este efecto se le denomina anomalía bórica [31,42,69].

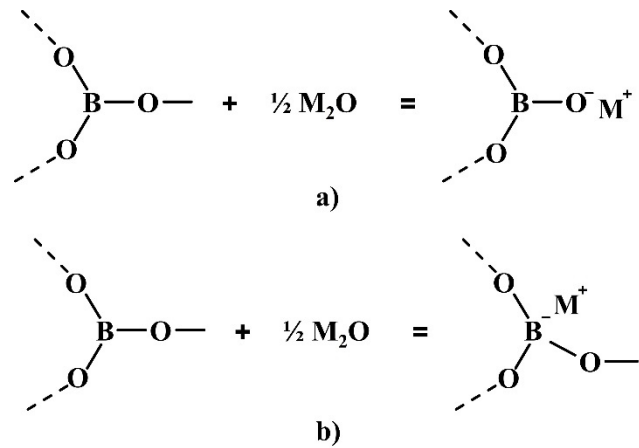


Figura 2–8. Cambios estructurales en B_2O_3 al agregar un óxido alcalino (M); formación de oxígeno no puente con enlaces B–O–M (a) y conversión de boro coordinado triangularmente $[\text{BO}_3]$ en boro coordinado tetraédricamente $[\text{BO}_4]^-$ (b) [31].

La anomalía bórica se observa con las diversas estructuras que pueden formar en la red vítrea los enlaces de boro, principalmente en los vidrios con alto contenido de óxidos modificadores. En vidrios de borato alcalino, Krogh–Moe [70] propuso que los grupos $[\text{BO}_3]$ y los $[\text{BO}_4]^-$ se unen para formar varios grupos estructurales extendidos que incluyen el boroxol, el tetraborato y el diborato principalmente, tal como se muestra en la Figura 2–9. Se conoce que los grupos boroxol y tetraborato predominan en la región por debajo del 20% mol de M_2O , mientras que entre el 20 y el 30% mol de M_2O predominan los grupos tetraborato y diborato, lo anterior para una relación de $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ cercana a 0.50 [42].

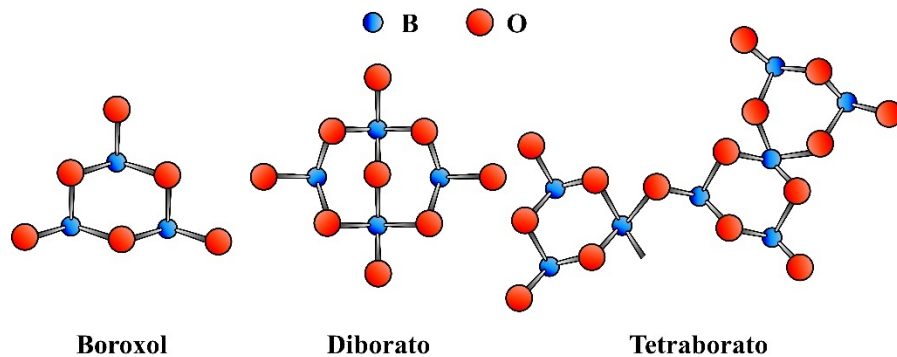


Figura 2–9. Grupos estructurales en vidrios de borato binarios que contienen hasta 30% mol de M_2O [70].

Por otra parte, en los vidrios de borosilicato con adiciones de óxidos alcalinotérreos, como MgO , CaO , SrO y BaO , la estructura de los vidrios cambia ligeramente debido a la doble

carga de los cationes. Un ejemplo de este cambio ha sido analizado mediante FT-IR, donde se ha reportado que con la adición de CaO a la matriz vítrea hubo una disminución en la intensidad de las bandas a 1214 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los enlaces $[\text{BO}_3]$, tal como se muestra en la Figura 2–10. El efecto anterior se debió a que la red vítrea se abre para aceptar una mayor cantidad de ONP, en consecuencia, los enlaces $[\text{BO}_3]$ cambiaron su coordinación triangular a tetraédrica $[\text{BO}_4]^-$, a fin de satisfacer la demanda de oxígenos en la red. Este efecto se corrobora con el incremento en la intensidad de las bandas a aproximadamente a $960\text{-}920\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a las vibraciones de los enlaces $[\text{BO}_4]^-$, Q^2 y Q^1 [71].

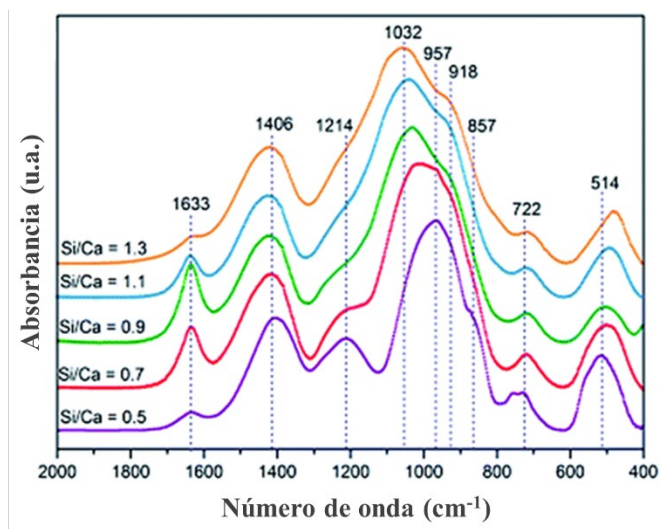


Figura 2–10. Espectros de FT-IR de vidrios de borosilicato con adiciones de CaO reportados por Lai y cols. [71].

En resumen, para vidrios de borosilicato con diversas adiciones de óxidos modificadores, ya sean alcalinos o alcalinotérreos, la anomalía bórica puede ocurrir y dependerá de la composición química o de la manera en que se fabrican los vidrios, por ejemplo, la estructura y propiedades de los vidrios de borosilicato son muy distintas cuando son sintetizados mediante sol-gel en comparación de los obtenidos por fusión-enfriamiento [72–76].

2.5. Métodos de obtención de vidrio

El método de fabricación óptimo de los vidrios ya sea un proceso complejo o sencillo, a menudo depende de la aplicación prevista para la que serán utilizados. Los vidrios que se usan cotidianamente son elaborados mediante técnicas relativamente sencillas, como fusión-enfriamiento (melt-quenching en inglés), pero algunos vidrios que requieren propiedades más específicas también se pueden obtener mediante rutas químicas como sol-gel, la cual permite la

fabricación de materiales con propiedades controladas, como porosidad, composición química y estructura, lo que los hace útiles en una amplia gama de aplicaciones en campos como la electrónica, la biomedicina, la óptica y la energía.

2.5.1 Vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento

La técnica de fusión-enfriamiento es el método utilizado en la fabricación de vidrio a gran escala debido a que estos vidrios cuentan con una cantidad reducida de etapas de elaboración, tales como: (1) la mezcla de los precursores del vidrio, (2) el aumento de la temperatura para su fusión, generalmente superior a 1400 °C y (3) el rápido enfriamiento del líquido fundido para obtener el vidrio [72,77,78]. La primera etapa comienza con la selección y preparación de las materias primas, las cuales dependen de la composición deseada. Para un vidrio de composición base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}_3$ suelen emplearse arena de sílice (SiO_2), ácido bórico (H_3BO_3), piedra caliza (CaCO_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Las materias primas se mezclan de manera homogénea y en proporciones precisas para lograr la composición química deseada, usualmente a esta mezcla se le denomina lote (Batch de su traducción del inglés). Además, es esencial realizar un triturado o molienda de los precursores antes de comenzar la fusión, con este paso se reduce el tamaño de las partículas y la mezcla se vuelve uniforme. El objetivo de triturar los precursores es aumentar la superficie de contacto entre las partículas y facilitar la fusión dentro del horno de alta temperatura. En la segunda etapa, la mezcla de materias primas se eleva a altas temperaturas (1700-2000 °C) durante periodos de tiempo largos para que el lote se funda por completo y asegurarse de que la mezcla esté completamente homogénea. La selección de la adecuada temperatura de fusión para la fusión de las materias primas está regida por la composición química del vidrio, para ello se emplean los diagramas de fase, los cuales son herramientas esenciales para entender cómo las materias primas se comportan durante el proceso de fusión y cómo se puede optimizar la producción de vidrio en términos de calidad, eficiencia y propiedades específicas del producto final. En el caso de un vidrio de borosilicato de calcio se usa el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, véase Figura 2-11.

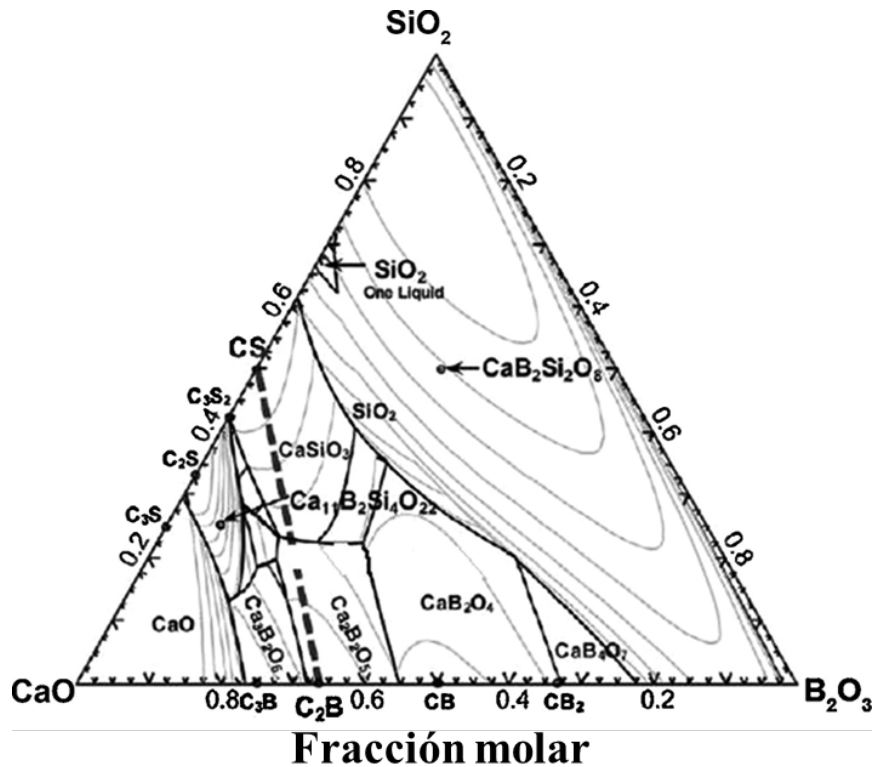


Figura 2-11. Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [79].

A partir de este punto el líquido fundido se extrae del horno utilizando diferentes métodos según el producto final deseado, tales como: vidrio soplado, vidrio plano, vidrio estirado, vidrio tubular, fibra de vidrio, entre otros. A altas temperaturas de fusión, el vidrio se comporta como un líquido viscoso, mientras que, al enfriarse bruscamente, en el orden de 10^6 K/s, ocurre la solidificación del líquido [37,80]. En la etapa final de la obtención del vidrio a medida que la temperatura del líquido disminuye, su viscosidad aumenta y se transforma en un estado vítreo, frágil y rígido, donde la pendiente de la curva del volumen específico frente a la temperatura es marcadamente decreciente [36,37,81]. El punto en donde ocurre la transformación al estado vitroidal se denomina temperatura de transición vítrea (T_g), misma que se representa gráficamente en la Figura 2-12. La estructura vítrea en este punto sufre considerables modificaciones a mayores velocidades de enfriamiento, lo que origina valores más elevados de T_g [37,81,82]. La naturaleza de la transición vítrea sigue siendo uno de los temas más problemáticos dentro del campo de los materiales vítreos, ya que algunos materiales forman fácilmente un vidrio y otros no. No obstante, ahora se conoce que casi todos los materiales pueden ser forzados a cambiarse al estado amorfo, siempre que se logre una velocidad

de enfriamiento lo suficientemente alta [83,84]. Por lo tanto, es el enfriamiento el que puede ser una limitación para la formación de vidrio. Actualmente, es posible alcanzar una velocidad de enfriamiento de hasta 10^4 – 10^6 K/s para vidrios de silicato utilizando la fusión por láser y el método de fusión-enfriamiento [72,84].

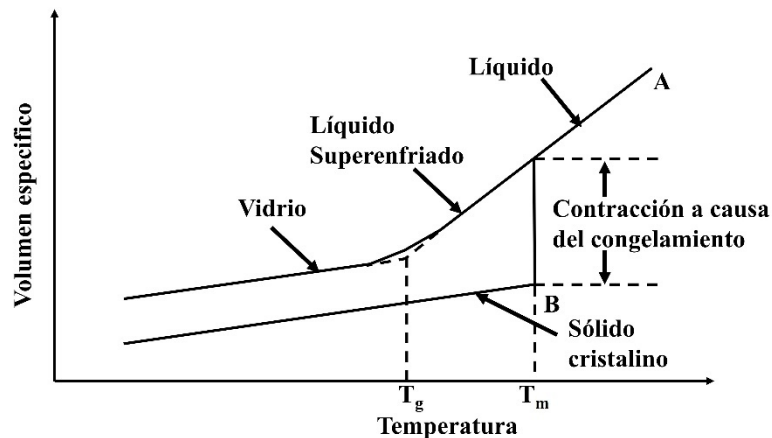


Figura 2–12. Solidificación de materiales cristalinos y vítreos que muestran cambios en el volumen específico. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) [37,82].

En última instancia, la elección de utilizar la técnica de fusión-enfriamiento depende de las necesidades específicas de la aplicación y de las ventajas y desventajas en relación con la calidad del vidrio. Algunas ventajas que tienen los vidrios obtenidos por esta técnica son: mayor resistencia mecánica y térmica, lo que los hacen más duraderos y menos propensos a romperse bajo estrés o impacto, además de soportar cambios rápidos de temperatura, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en las que se espera exposición a variaciones de temperatura. Así mismo, esta técnica es altamente escalable, permitiendo la producción continua y de manera eficiente.

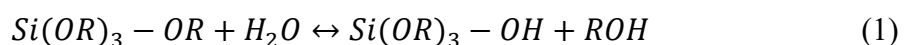
2.5.2 Vidrios obtenidos por sol-gel

La técnica sol-gel es un proceso químico utilizado para producir materiales sólidos a partir de una suspensión coloidal, conocida como sol, el cual es un sistema disperso en la que las partículas sólidas o coloidales están suspendidas en un líquido, generalmente un solvente. En dicha dispersión ocurren reacciones de hidrólisis y policondensación que forman una red tridimensional de partículas sólidas interconectadas, formando un material sólido conocido como gel. Este método permite la preparación de materiales cerámicos a baja temperatura, inclusive cerca de la temperatura ambiente (TA). También se obtienen materiales con distintos

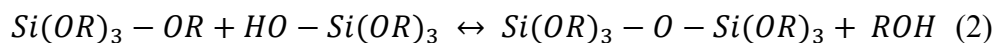
conformados, como es el caso de fibras, capas delgadas, recubrimientos y monolitos. Además, se obtienen productos homogéneos de alta pureza, estructuras nanométricas y materiales avanzados que mediante procesamientos tradicionales no se logran sintetizar [76,85]. No obstante, esta técnica lleva consigo algunas limitaciones, como es el caso de los altos costos de manufactura debido a la alta pureza de los reactivos precursores, haciéndola inadecuada para escala industrial. Además, el proceso de reacción real para formar un gel transparente seco monolítico es laborioso, ya que en el proceso hay una gran cantidad de factores que afectan a la estructura y la velocidad de reacción del vidrio, tales como el catalizador de la reacción, el solvente empleado, la concentración del reactivo, el proceso de secado, tratamiento térmico y otros factores. A pesar de los inconvenientes, este método de síntesis es el predilecto para la fabricación de materiales especializados debido a que asegura la obtención de un material con las rigurosas propiedades requeridas [75,86].

El mecanismo de sol-gel se divide en dos categorías con base en el tipo de precursor empleado. Por una parte, se encuentra la vía alcóxido, donde se emplean precursores de alcóxidos metálicos, tales como ortosilicato de tetraetilo (TEOS), borato de trimetilo (TMB) y metóxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), los cuales se homogenizan en medios no acuosos, debido a que estos precursores no son solubles en agua, por lo tanto es necesario emplear otro tipo de medio, tales como metanol, etanol, etilenglicol, entre otros. Por otro lado, se presenta la vía coloidal, que engloba la peptidización de un precursor que es soluble en agua y también se conoce como procedimiento de procesamiento coloidal [8,74,75]. En esta investigación se trabajó la primera vía, donde las reacciones de hidrólisis de un alcóxido ocurren al introducir agua en una solución no acuosa. La hidrólisis se ve beneficiada cuando la molécula que se introduce actúa como un nucleófilo fuerte, lo cual sucede cuando tiene una carga negativa, como en el caso del ion hidroxilo ($-\text{OH}^-$) o cuando el grupo saliente posee una carga parcial positiva que favorece su separación del centro metálico cargado positivamente, tal como ocurre con H_2O o R-OH , donde R puede ser un radical alquilo, tal como metilo (CH_3-), etilo (CH_3-CH_2-), propilo ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), entre otros [74,75,87]. Las tres principales reacciones que ocurren en la hidrólisis son las siguientes:

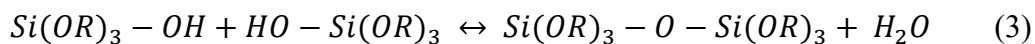
Hidrólisis - Esterificación



Condensación del alcohol-Alcoholólisis



Condensación de agua-Hidrólisis



Durante la hidrólisis se sustituyen los grupos alcóxido ($-OR$) por los grupos hidroxilo ($-OH$) (ecuación 1), subsecuentemente las reacciones de condensación que involucran grupos silanol ($-Si-OH$) dan como resultado la formación de enlaces siloxano ($\equiv Si-O-Si \equiv$), junto con subproductos tales como alcoholes ($R-OH$) y H_2O , (ecuaciones 2 y 3, respectivamente). En la mayoría de los casos la etapa de condensación se inicia antes de que la hidrólisis esté completamente concluida. Los compuestos que se obtienen de las reacciones mencionadas son cadenas polimerizadas de enlaces siloxano que varían en longitud de acuerdo con el número de siloxanos enlazados, estas cadenas están comprendidas por monómeros, dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. Además, éstas pueden adoptar configuraciones lineales o cíclicas que pueden formar anillos de mayor orden, tal como ilustra la Figura 2–13. Durante la condensación ocurren dos procesos, la despolimerización y la formación de cadenas estructuradas, los cuales determinan la distribución de tamaños, la porosidad y las propiedades finales del material obtenido. Estos mecanismos están estrechamente relacionados con el pH de la solución y pueden ser catalizados mediante la adición de componentes externos, tales como: HF, HCl, HNO₃, CH₃COOH, NH₄OH, NaOH, KOH, NaCl NH₄Cl, polímeros, amidas, entre otros [73–75,87].

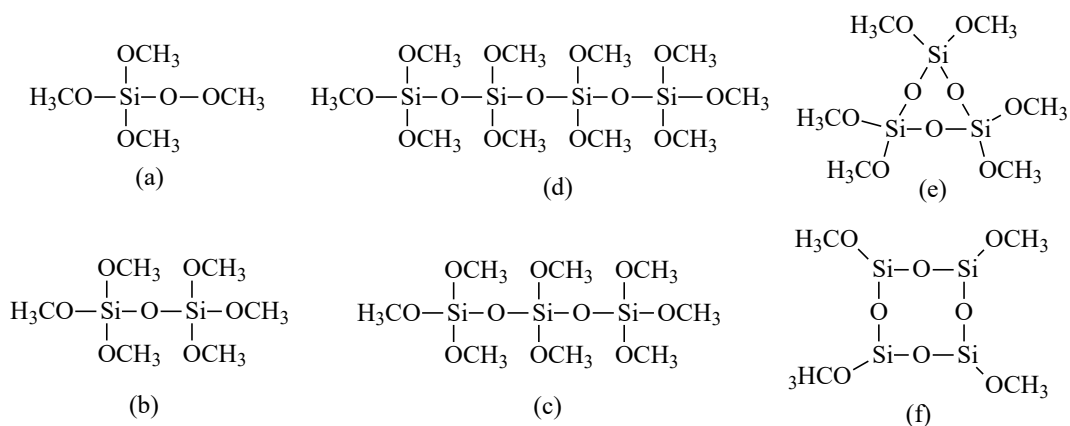


Figura 2–13. Cadenas polimerizadas de monómeros (a), dímeros(b), trímeros (c), tetrámeros (d) y de forma cíclica (e), (f) [74,87].

En el caso de síntesis que involucren grupos $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, en catálisis ácidas y por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH de 2-2.5), es menos probable que ocurra la despolimerización de las cadenas formadas durante la condensación, además que se promueve la irreversibilidad de las reacciones de condensación. El efecto anterior es debido a que las moléculas de siloxanos formadas durante la condensación quedan protonadas, haciendo que éstas sean más propensas al ataque electrofílico del H_2O , véase la Figura 2-14a. De esta manera, el proceso de policondensación de monómeros resulta en la formación de una red molecular más extendida, en lugar de una red más ramificada que forma partículas de mayor tamaño [8,74], véase la Figura 2-14b.

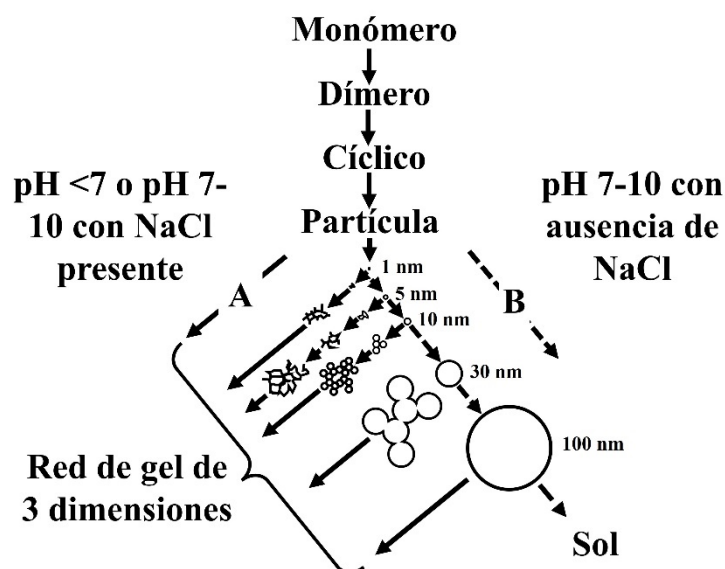


Figura 2-14. Representación de la reacción de hidrólisis y condensación de una molécula de TEOS (a) y comportamiento de la polimerización de la sílice proveniente de un precursor de alcóxidos en condiciones ácidas y básicas [74].

Cuando las partículas crecen y comienzan a unirse para formar extensas cadenas poliméricas se alcanza un punto en el que la viscosidad aumenta considerablemente, este punto se conoce como el punto crítico de gelificación, donde el sistema pasa de ser una solución fluida a un estado de gel más sólido, dicho punto se determina mediante estudios reológicos donde se mide la relación de los módulos elásticos y viscosos durante la transición de líquido a gel. El aumento en la viscosidad puede depender de factores como la concentración de precursores, el pH, la temperatura y las propiedades químicas específicas de los precursores utilizados. El gel

resultante está conformado por una red de partículas interconectadas de poros muy finos que atrapan una fase líquida en su interior. El volumen de los poros que están ocupados por el solvente es notablemente elevado, del orden del 90 al 95% del volumen total del gel. Los diámetros de los canales presentes en dichos poros exhiben tamaños de 2 a 20 nanómetros, los cuales experimentan cambios apreciables a lo largo del proceso posterior del gel, debido a que las reacciones de condensación que inducen la gelificación persisten después del punto de gelificación y promueven la consolidación, la rigidez y la contracción de la estructura tridimensional, a este proceso se le denomina envejecimiento. Dicho mecanismo origina que los grupos silanoles adyacentes reaccionen entre sí formando grupos siloxanos y H_2O , véase la Figura 2–15a. El H_2O producida es expulsada a través de los canales disminuyendo el volumen total del gel, a este fenómeno se le denomina sinéresis, véase la Figura 2–15b. El tiempo adecuado y las condiciones de envejecimiento apropiadas dan como resultado piezas monolíticas con menor número de defectos, tales como grietas o fracturas.

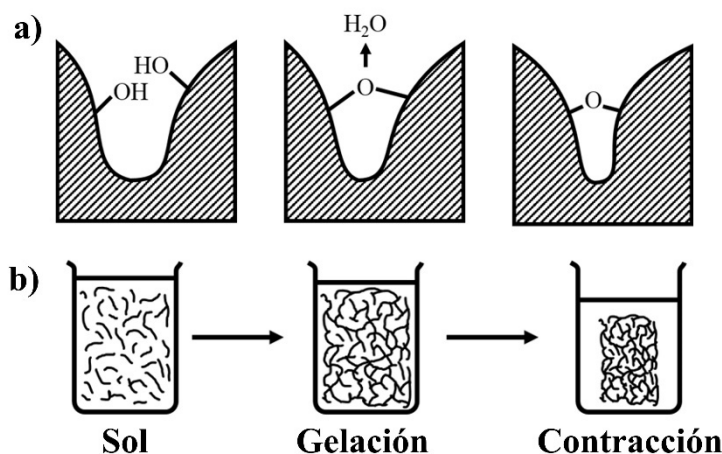


Figura 2–15. Contracción de los canales del gel resultado de la condensación entre los grupos funcionales Si–OH vecinos de un gel (a) y representación del fenómeno de sinéresis (b) [74,87].

Para lograr obtener una pieza monolítica mediante sol-gel la etapa de secado es crítica, dado que durante este proceso el gel puede agrietarse y fracturarse. Usualmente mediante evaporación se elimina la fase líquida que no se logró expulsar durante la sinéresis. Los factores principales en el secado que requieren especial atención son: la forma en que se elimina la fase líquida, la temperatura y la velocidad de secado, la presión del medio y la naturaleza de la atmósfera. A medida que el gel es secado, ocurre una pérdida en peso del 25 al 40% y una reducción de volumen del 60-70% del volumen original del gel. El mecanismo de secado,

mediante evaporación en atmósfera de aire, inicia con la difusión de la fase líquida hacia el exterior del gel, la cual está ubicada en la parte más externa de la red, véase la Figura 2–16a [74,87]. Durante esta etapa, el líquido atraviesa los poros sin dificultad y comienza la contracción de los canales más externos. A medida que se libera una mayor cantidad de fase líquida, la evaporación hacia la parte externa del gel se dificulta, debido a que el diámetro de los poros disminuye por las fuerzas de tensión superficial ejercidas por la fase líquida dentro del gel, fenómeno conocido como capilaridad, véase la Figura 2–16b. Finalmente, durante este paso ocurre ruptura de los canales del gel, lo que ocasiona que el fluido que se encuentra en la parte más interna del material fluya lentamente a través de los poros o en algunos casos queda atrapado dentro de los poros no interconectados, véase la Figura 16c. Para lograr evitar la ruptura del gel existen diversas estrategias, tales como: la formación de poros de mayor tamaño, un adecuado envejecimiento, aditivos de control de secado, secado supercrítico y secado por liofilización [74,75,87].

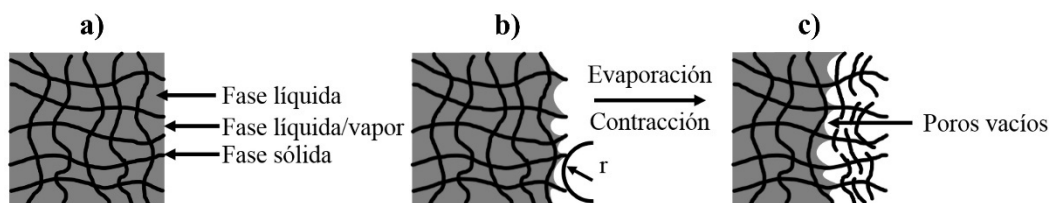


Figura 2–16. Ilustración esquemática del mecanismo de evaporación y contracción de un gel, estado inicial con una fase de líquido/vapor, líquido y sólido (a), comienzo de la evaporización, contracción superficial de la red, y formación de los meniscos de los capilares (b), contracción dentro de la red, formación de poros sin fase líquida, y ruptura del gel en la fase sólida (c) [74,87].

La etapa de tratamiento térmico de los materiales sintetizados mediante sol-gel comienza cuando se eleva gradualmente la temperatura, en el orden de 0.5-5 °C/min. Esta etapa se divide en tres regiones, véase la Figura 2–17. La región I se encuentra entre los 25-120 °C, y es donde comienza la eliminación del solvente residual que quedó atrapado en los poros de la estructura del gel; el material evaporado causa una pérdida en peso del 10 al 15% de la masa inicial y una contracción de la estructura del gel del 0.5-2% del volumen total. La región II está ubicada entre los 120-450 °C aproximadamente, en esta etapa ocurren diversos cambios estructurales y químicos, tales como una mayor contracción del gel del 2-5% del volumen total, el cual es debido a reacciones de sinterización y condensación lo que promueve a que haya una menor porosidad y mayor densificación. Así mismo, ocurre una mayor pérdida en peso del 10-25% de

la masa inicial, la cual es debido a la eliminación agua químicamente ligada y a los componentes orgánicos provenientes de los precursores. La región III se encuentra a $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en ésta ocurre una mayor contracción del material del 5-12.5% del volumen inicial, mientras que la pérdida en peso disminuye en el orden de 1-2% de la masa inicial. Además, si la temperatura empleada supera la T_g , ocurren cambios químicos, como cristalización o transformaciones de fase [73,74,88].

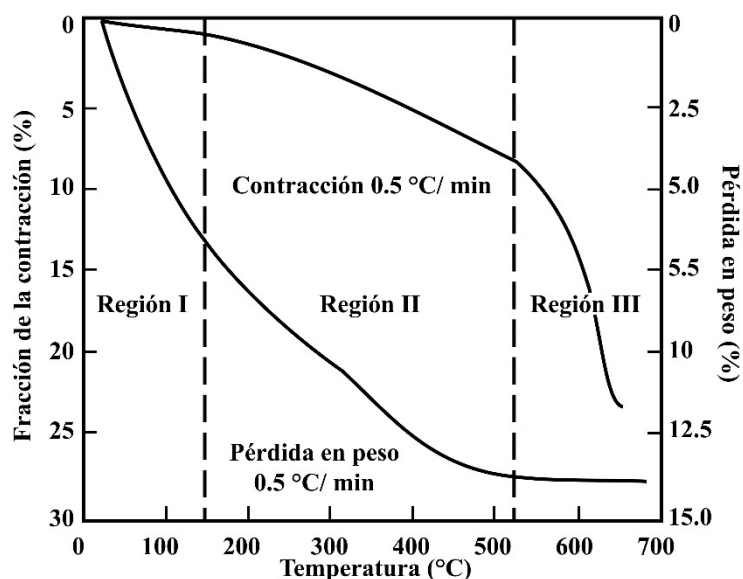


Figura 2–17. Comportamiento de la fracción de la contracción y la pérdida en peso de un gel de borosilicato durante el tratamiento térmico [74].

El mecanismo de síntesis de un vidrio borosilicato no es muy distinto a los vidrios de silicato. El cambio más evidente ocurre durante las reacciones de hidrólisis y condensación, donde los enlaces $=\text{B}-\text{OR}$, del alcóxido de boro, son ligeramente más electrofílicos debido a que el átomo de boro tiene una deficiencia electrónica en el sentido de la forma de Lewis, véase la Figura 2–18. En este sentido, el átomo de boro trigonal $[\text{BO}]_3$ es más susceptible al ataque nucleofílico comparado con el $[\text{SiO}_4]$, por lo tanto, el enlace $=\text{B}-\text{OR}$ en contacto con H_2O forma ácido bórico (H_3BO_3) de manera más rápida. Siguiendo la reacción anterior los enlaces de $\text{Si}-\text{OR}$, del alcóxido de Si, reaccionan con los grupos $=\text{B}-\text{OH}$ formando grupos borosiloxano $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}=\text{O}$ más un grupo alcohol saliente, tal como se muestra en la ecuación (4) [8,74].

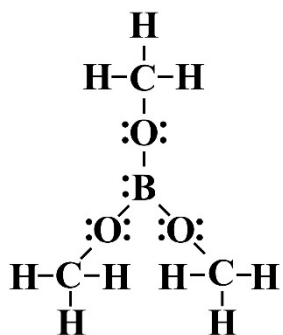
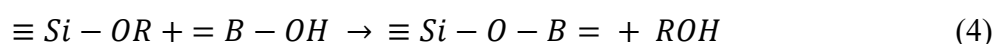
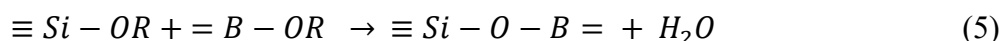


Figura 2-18. Estructura de la configuración de Lewis de un átomo de un borato de trimetilo [74].



Cuando se emplean solventes no acuosos como medio de homogenización, por ejemplo, el etanol, las reacciones de formación de los grupos borosiloxanos son de la siguiente forma:



En este contexto, los vidrios de borosilicato presentan una mejor homogenización, es decir, se evita la descomposición espinodal que sucede en los vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento, ya que el óxido adicionado proporciona oxígeno libre a alta temperatura, promoviendo que el boro se pueda agregar fácilmente a la red de sílice en forma de una coordinación tetraédrica, tal como se muestra en la Figura 2-19. Además, la adición de estos óxidos a la red vítrea como un precursor de etóxido aumenta el grado de polimerización del silicio [8,74].

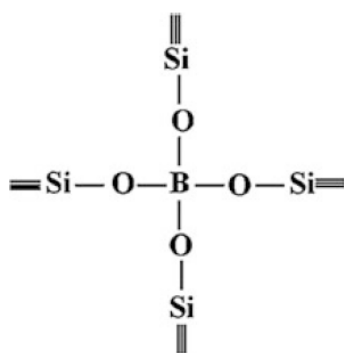


Figura 2-19. Arreglo tetraédrico del B en una estructura de un vidrio de borosilicato sintetizado mediante sol-gel [8,74].

2.6. Materiales luminiscentes

Desde los años 70 los dispositivos de iluminación de estado sólido, como los diodos emisores de luz (LEDs por sus siglas en inglés, light-emitting diodes), han transformado el campo de la iluminación ya que exhiben propiedades superiores en comparación con tecnologías más tradicionales, tales ventajas son: mayor eficiencia energética, mayor durabilidad, menor tamaño, mejor control de color y menor impacto ambiental. Los LEDs están en constante cambio, ya que se siguen buscando materiales que mejoren la eficiencia, el rendimiento y la calidad de la luz. Así mismo, se realizan investigaciones que mitiguen los problemas de pérdida de vida útil y rendimiento causados por la degradación de la resina epóxica utilizada como recubrimiento de dispositivos [2,14,28,30,89,90]. En este escenario, actualmente se realizan diferentes investigaciones referentes a materiales que logren solucionar dichos problemas, de los cuales los vidrios luminiscentes son excelentes candidatos, debido a que poseen propiedades atractivas para su uso como dispositivos de iluminación [22,28,32,90,91].

Las investigaciones de vidrios luminiscentes hacen hincapié en la relación que presenta la estructura vítrea con las propiedades de los materiales y en lo sencillo que son los métodos de síntesis y los desafíos que enfrentan en comparación con los dispositivos LEDs, tales como eficiencia cuántica, capacidad de reproducción cromática y distribución espectral homogénea [27,30,32,90,92–94]. Por ejemplo, Zhang y cols. en 2014 [95] reportaron un fósforo luminiscente de granate de aluminio e itrio dopado con Ce (Ce:YAG) incorporado dentro de un vidrio huésped del sistema $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2\text{--ZnO--Na}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--BaO}$. En dicha investigación el fósforo luminiscente base Ce:YAG fue adquirido por una corporación encargada de la fabricación de materiales luminiscentes (XinLi Illuminant Co. Ltd), mientras que el vidrio fue sintetizado mediante la técnica de fusión-enfriamiento entre 750 y 850 °C por 1.5 h. Después, se trituró el vidrio y se mezcló con el fósforo Ce:YAG a diversos porcentajes en peso (1-9%), posteriormente se fundieron entre 540 y 690 °C por 80 min, seguido de un tratamiento térmico a 260 °C para eliminar tensiones. Finalmente, se pulieron y cortaron en discos de 12 mm con espesores de 0.2-1.2 mm. En dicho trabajo los autores reportaron diversas propiedades luminiscentes del fósforo Ce:YAG en el vidrio (FV), las cuales son ligeramente menores a la del fósforo base (FB), tales como: la intensidad lumínica con diversos tratamiento térmicos, rendimiento cuántico, tiempo de decaimiento, véase la Figura 2–20a-d. Además, el FV exhibe mejor resistencia al calor y a la humedad en comparación con el FB, véase la Figura 2–20e,f.

Por otra parte, se observó que al aumentar el espesor del FV (0.2-1.2 mm) las coordenadas CIE cambian de blanco hacia amarillo, véase la Figura 2–20g.

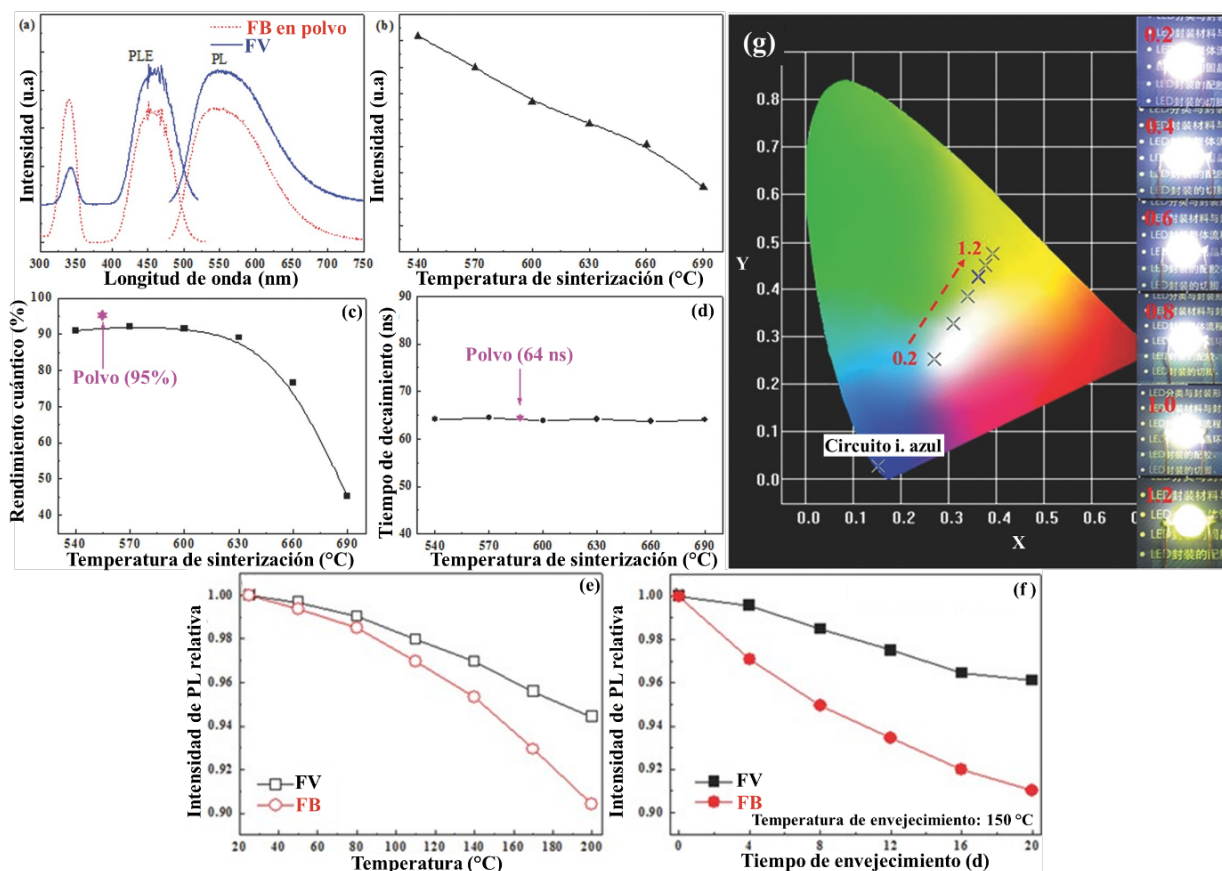


Figura 2–20. Espectro de excitación-emisión del FB y FV (a). Intensidad de PL (b), rendimiento cuántico (c) y tiempo de decaimiento (d) del FV con diversas temperaturas de sinterizado. Variaciones de las intensidades relativas de PL en prueba de resistencia a la temperatura (e) y prueba de resistencia al calor (f) del FV. Coordenadas CIE e imágenes (g) del FV con diversos espesores (0.2-1.2 mm).

Es claro que el FV reportado por dichos autores muestran mejores resultados en ciertas propiedades en comparación con el FB. Sin embargo, debido a las temperaturas de síntesis y a las numerosas etapas empleadas para la obtención del FV existe un mayor riesgo de reacciones entre el FB y el vidrio huésped, como resultado se ven comprometidas las propiedades luminiscentes. Así mismo, estos autores reportaron que el FV tiene un borde de absorción a partir de los 500 nm y una baja transmitancia del 80% en el rango de 550 a 800 nm, los cuales no son adecuados para aplicaciones en iluminación en estado sólido, ya que diversos autores [90,96–99] han señalado que la alta transparencia a la longitud de onda de excitación y una homogeneización adecuada de los activadores luminiscentes en la matriz vítrea son factores

cruciales, ya que con éstos se puede obtener un rendimiento óptimo en términos de propiedades luminiscentes. Dichos factores pueden ser inducidos por la adición de óxidos modificadores, debido a que éstos abren la red vítrea rompiendo la continuidad de los OP dentro de la red formando ONP, promoviendo así la disminución del borde de absorción y aumentando la transmitancia [7,56,58].

Además de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, se han reportado modificadores de red de óxidos de elementos de transición, tales como ZnO [100], CuO [101], Fe₂O₃ [102], Al₂O₃ [103] y Ga₂O₃ [104]. Se ha reportado que el Ga₂O₃ puede formar vidrios de calcogenuros, los cuales están compuestos por elementos calcógenos, tales como As, Ge, Sb, Te, Se o S [105–109]. Por ejemplo, Środa y cols. en 2019 [110] reportaron vidrios de Ga₂O₃–TeO₂–GeO₂ dopados con Pr³⁺, donde analizaron el efecto del Ga₂O₃ y la relación TeO₂/GeO₂ sobre la estabilidad térmica, la estructura del vidrio y las propiedades termoluminiscentes (TL). Los autores demostraron que Ga₂O₃ estabiliza el vidrio, aumentando la temperatura de transformación y reduciendo significativamente el ΔH. Además, los iones Ga³⁺ desempeñaron un efecto de óxido modificador promoviendo la conexión entre las unidades estructurales de dos formadores de vidrio TeO₂–GeO₂, evitando la separación de fases. La adición de Ga₂O₃ mejora la termoluminiscencia de la región de 50 a 100 °C, véase la Figura 2–21b.

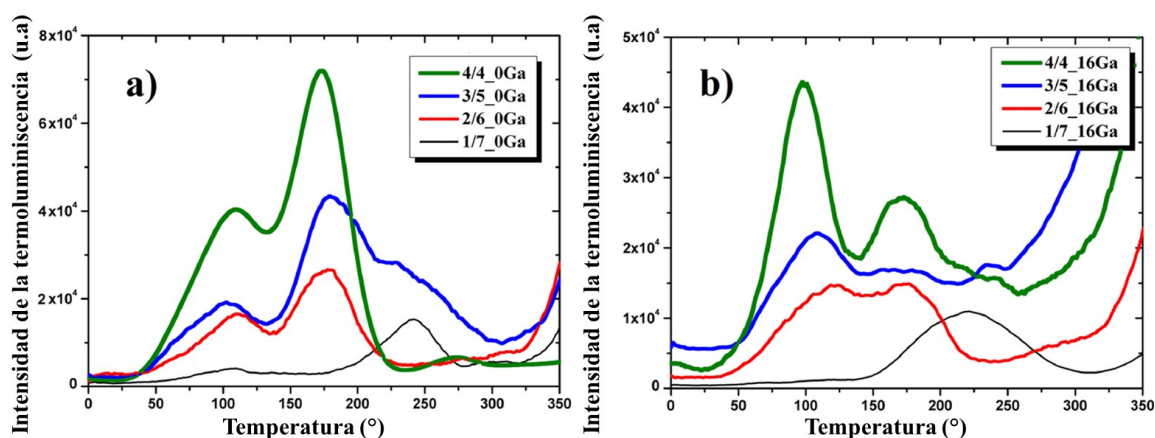


Figura 2–21. Espectros de TL de vidrios de Ga₂O₃–TeO₂–GeO₂ dopados con Pr³⁺ con 0 (a) y 16.5 (b) % mol de Ga₂O₃ reportados por Środa y cols. [110].

Debido a que el Ga₂O₃ promueve la estabilidad térmica, incrementa la transmitancia óptica y la intensidad lumínica, este compuesto se emplea en fósforos base silicato [111–113]. Por ejemplo, Gao y cols. en 2018 [114] reportaron vidrios y vitrocerámicos del sistema SiO₂–

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ dopados con Er^{3+} , los vitrocerámicos presentaron cristales de tamaño nanométrico con la fase $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Ambos materiales mostraron un espectro de emisión de PL en el rango IR entre los 1450 y 1650 nm, véase la Figura 2–22. Los vidrios presentan mayor intensidad, debido a que el Er^{3+} en los vitrocerámicos podría estar coordinado octaédricamente con los cristales de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, los cuales poseen un centro de inversión que experimenta transiciones débiles. Así mismo, dichos autores refieren que la baja intensidad de los vitrocerámicos podría ocurrir por relajaciones cruzadas de los iones, dado que el ion Er^{3+} en la red cristalina del $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ puede estar a una distancia más corta de otro ion Er^{3+} generando evanescencia de los iones activadores.

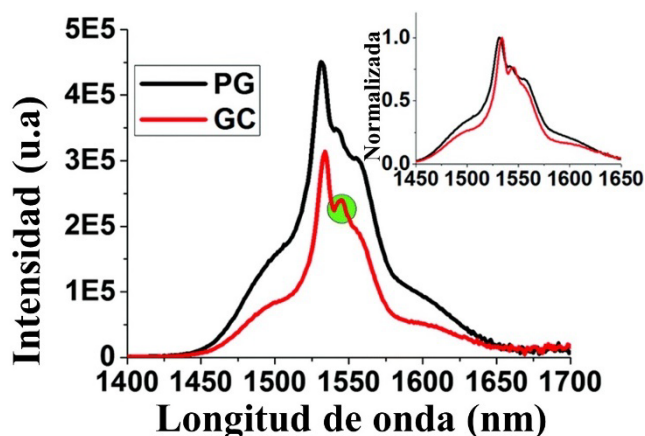


Figura 2–22. Espectro de PL en el rango IR de vidrios y vitrocerámicos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ dopados con Er^{3+} reportados por Gao y cols. en 2018 [114].

Aunado a esto, el Ga en forma de GaN es empleado en los dispositivos LEDs de emisión azul, los cuales revolucionaron la industria de la iluminación debido a que no se había logrado obtener un material que presentara un alto rendimiento [90,115,116]. Por lo tanto, la búsqueda de materiales vítreos con emisión azul es de gran relevancia tecnológica, lo que motiva una extensa investigación en compuestos o elementos que presenten esta propiedad, por ejemplo, el ion tulio (Tm^{3+}) [117–120]. El Tm^{3+} exhibe diversos niveles excitados en su estructura electrónica, destacando los niveles $^1\text{D}_2$ y $^1\text{G}_4$, en los cuales, bajo una excitación cercana al UV (~ 370 nm), ocurren las transiciones $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ y $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ que muestran una emisión azul centrada a 452 y 473 nm, respectivamente [118], tal como se muestran en la Figura 2–23a.

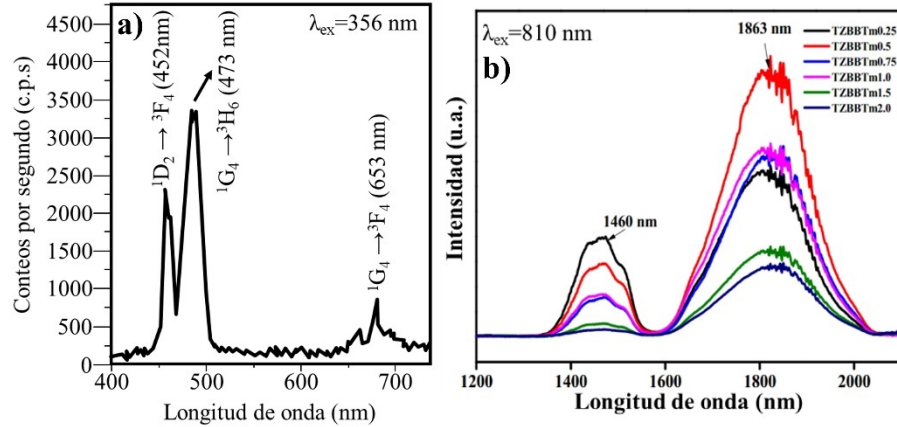


Figura 2–23. Espectros de emisión de vidrios de borosilicatos de zinc (a) y telurito de bario (b) dopados con Tm y sintetizados mediante fusión-enfriamiento [117,118].

Por otra parte, las transiciones de los niveles 3H_4 y 3F_4 bajo una excitación de mayor longitud de onda (>800 nm) presentan las transiciones $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ y $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ con emisiones a 1460 y 1863 nm, respectivamente [117], tal como se muestran en la Figura 2–23b. Debido a lo anterior, el Tm^{3+} se ha utilizado como ion activador luminiscente en vidrios [117–119]. Por ejemplo, Lakshminarayana y cols. en 2019 [121] reportaron vidrios PL de borosilicato ($B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZnO-Li_2O/MgO$) y boro–telurio ($B_2O_3-TeO_2-PbO-ZnO-Li_2O-Na_2O$) dopados con diversos contenidos de Tm^{3+} (0.1-2% mol), ambos obtenidos mediante fusión-enfriamiento. Estos autores encontraron que los vidrios de borosilicato con Li_2O y con 0.5% mol de Tm_2O_3 presentan mayor intensidad de PL, siendo el pico máximo a 453 nm que corresponde a las transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, véase la Figura 2–24a. Con un mayor contenido de Tm_2O_3 ($> 0.5\%$ mol) el vidrio presenta evanescencia de los iones Tm^{3+} . Por otro lado, los vidrios de boro–telurio dopados con 0.5% mol de Tm_2O_3 presentaron menor intensidad en comparación con los borosilicatos. Dicho efecto se debe a que los vidrios de boro-telurio presentaron relajaciones cruzadas lo que disminuyó la intensidad de PL, véase la Figura 2–24b.

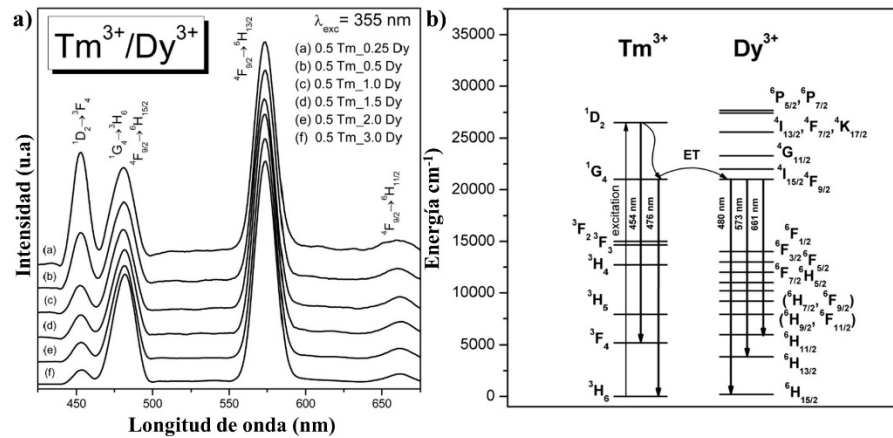


Figura 2–25. Espectros de PL de los vidrios PbO–B₂O₃–Al₂O₃–WO₃ dopados con diversos contenidos de Tm³⁺ y Dy³⁺ (% mol) (a) y diagrama de bandas de niveles de energía de Tm³⁺ y Dy³⁺ reportados por Górný y cols. en 2018 [125].

Los vidrios luminiscentes suelen ser obtenidos por fusión-enfriamiento [77,91,126], por lo que investigar el efecto de la síntesis de vidrios sobre las propiedades luminiscentes amplía las oportunidades de investigación con el objetivo de obtener resultados innovadores. Los vidrios luminiscentes obtenidos mediante sol-gel han demostrado ser excelentes candidatos como fósforos, por ejemplo, Campos y cols. [6] reportaron vidrios de composición base SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Sm₂O₃ sintetizados mediante sol-gel. En este estudio variaron el contenido de Na₂O y Sm₂O₃, como se muestra en la Tabla 1. En la Figura 2–26a se muestran los espectros de FT-IR de estos vidrios, en donde se observó que con las adiciones de Na₂O y Sm₂O₃ hubo un incremento en la intensidad de las bandas centradas a 1066-1048 cm⁻¹. Éstos corresponden a las vibraciones de los enlaces Q³ y Si–O–B; lo anterior se atribuyó a que los grupos [SiO₄] se unieron al Na₂O y Sm₂O₃, formando enlaces Si–O–M (M=Na, Sm). Así mismo, se observó una disminución en la intensidad en las bandas centradas a 1395-1392 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de grupos [BO₃] unidos al Na₂O y Sm₂O₃, promoviendo que los grupos [BO₃] se transformaran a [BO₄]⁻, ya que se observa un incremento en la intensidad de las bandas centradas a 952-947 cm⁻¹ debido a las vibraciones de los enlaces [BO₄]⁻. Por otra parte, en la Figura 2–26b se muestran los resultados de luminiscencia de estos vidrios, observándose emisiones a 485, 545 y 600 nm, siendo la más intensa a 545 nm. Ésta corresponde a la transición ⁴F_{3/2}→⁶H_{7/2} (color verde). Este efecto se reportó por primera vez en vidrios de borosilicato, debido a las bajas pérdidas fonónicas que presentaron estos vidrios, así como la pureza espectral de los mismos.

3. Justificación

Actualmente la sociedad se enfrenta a cinco grandes desafíos: i) energía, ii) medio ambiente, iii) información y sociedad digital, iv) salud y bioingeniería y v) transporte sostenible. Así mismo, la gran demanda de recursos energéticos en cuestiones de iluminación es un problema que agobia a la sociedad, ya que los costos energéticos son altos y, según datos del INEGI, seguirán aumentando debido al crecimiento de la población. Con el fin de mitigar este inconveniente, se están desarrollando materiales novedosos que puedan emplearse como fuentes de iluminación, tal es el caso de los vidrios luminiscentes dopados con elementos lantánidos trivalentes, los cuales han demostrado ser una alternativa a las fuentes actuales, tal como el Tm^{3+} .

Los vidrios presentan ciertas ventajas en comparación con los materiales cristalinos al momento de ser empleados como materiales luminiscentes, ya que poseen una mejor homogenización de los iones luminiscentes, baja dispersión, alta resistencia térmica y química, relativamente bajo índice de refracción y presentan aceptable eficiencia cuántica. Además, las propiedades luminiscentes de los vidrios se pueden modificar relativamente fácil mediante la incorporación de diversos óxidos a la matriz vítrea, un ejemplo es el Ga_2O_3 .

En virtud de lo antes mencionado, este proyecto tiene como objetivo la obtención de materiales vítreos de composición base $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$ con adiciones de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 para su potencial uso para aplicaciones ópticas. Estos materiales se obtuvieron empleando dos rutas de síntesis: fusión-enfriamiento y sol-gel. El primer método de obtención de vidrios es relativamente sencillo y fácilmente escalable. Por otra parte, el segundo método es riguroso, pero con posibilidades de obtención de materiales con alta pureza y composición química única.

4. Hipótesis

Es posible sintetizar mediante sol-gel o fusión-enfriamiento vidrios de composición base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ dopados con Tm_2O_3 que presenten propiedades luminiscentes. Además, la incorporación de Ga_2O_3 a la estructura de los vidrios ocasionará un rompimiento de la estructura vítrea creando ONP y permitirá una mayor incorporación de iones Tm^{3+} , lo cual reducirá la banda prohibida (E_g), manteniendo una alta transparencia a la longitud de onda de excitación y aumentará la intensidad luminiscente de los vidrios.

5. Objetivos y metas

5.1. Objetivo general

- Evaluar el efecto del Ga_2O_3 y Tm_2O_3 sobre las propiedades fisicoquímicas y luminiscentes de vidrios basados en el sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenidos por los métodos de sol-gel y fusión-enfriamiento para contribuir al desarrollo de materiales como fuentes de iluminación en estado sólido.

5.2. Objetivos específicos

- Sintetizar materiales vítreos constituidos por el sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ con diversos contenidos de Ga_2O_3 mediante los métodos de sol-gel y fusión-enfriamiento para evaluar el efecto del Ga_2O_3 sobre la estructura vítrea.
- Sintetizar materiales vítreos constituidos por el sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ con diversos contenidos de Tm_2O_3 mediante los métodos de sol-gel y fusión-enfriamiento para observar el efecto del Tm_2O_3 sobre las propiedades luminiscentes.
- Adecuar las cantidades de B_2O_3 de los vidrios base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ mediante los métodos de sol-gel y fusión-enfriamiento para que la matriz vítrea logre aceptar una mayor cantidad de iones luminiscentes.
- Adecuar las cantidades de CaO de los vidrios base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ mediante los métodos de sol-gel para incrementar el contenido de ONP dentro de la matriz vítrea.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y ópticas de los materiales obtenidos utilizando técnicas tales como: DRX, ICP, DSC, ATG, FT-IR, MEB, EDS, UV-vis, PL y XPS para inferir sobre su estructura, composición y propiedades de los vidrios.
- Evaluar el desempeño en función de sus propiedades luminiscentes de vidrios de base borosilicato que exhiban emisión en el espectro azul, con el propósito de utilizarlos como fuentes de emisión en estado sólido

1.3. Meta

- Obtener, mediante fusión-enfriamiento o sol-gel, materiales vítreos luminiscentes de borosilicato con diversos contenidos de Ga_2O_3 y/o Tm_2O_3 que presenten emisión azul y que sean química y térmicamente estables.

6. Metodología

6.1. Materias primas

Los materiales precursores utilizados para los vidrios sintetizados mediante sol-gel y fusión-enfriamiento se enlistan en la Tabla 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2. Precursores empleados para la síntesis de vidrios mediante sol-gel.

- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS) Sigma-Aldrich, número CAS 78-10-4, número del producto 201-083-8, con 99.0 % de pureza.
- Borato de trimetilo (TMB) Sigma-Aldrich, número CAS 121-43-7, número del producto 204-468-9, con 98.0 % de pureza.
- Nitrato de tulio pentahidratado ($Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) Sigma-Aldrich, número CAS 36548-87-5, número del producto 239-069-9, con 99.9 % de pureza.
- Nitrato de galio octatahidratado ($Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$) Sigma-Aldrich, número CAS 69365-72-6, número del producto 239-069-9, con 99.9 % de pureza.
- ^aMetóxido de calcio ($Ca(OCH_3)_2$) Sigma-Aldrich, número CAS 2556-53-8, número del producto 219-873-6, con 97 % de pureza.
- Etanol absoluto Sigma Aldrich, número CAS 64-17-5, número del producto 200-578-6, con 99.5 % de pureza.
- Etilenglicol ($C_2O_2H_6$) Sigma Aldrich, número CAS 107-21-1, número del producto 203-473-3, con 99% de pureza.
- Ácido nítrico (HNO_3) Sigma Aldrich, Número CAS 7697-37-2, número del producto MFCD00011349, con 70 % de pureza.

^a Este precursor fue incorporado en forma de solución con etilenglicol y su preparación se muestra en el anexo 1.

Tabla 3. Precursores para la síntesis de vidrios mediante fusión-enfriamiento

- Carbonato de calcio ($CaCO_3$), J.T. Baker, número CAS 471-34-1, número del producto 1288-01, con 99.4% pureza.
- Ácido bórico granular (H_3BO_3), J.T. Baker, número CAS 100-43-35, número del producto 0084-01, con 99.9% pureza.
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) Sigma-Aldrich, número CAS 497-19-8, número de producto 223530, con 99% de pureza.
- Óxido de galio (Ga_2O_3) Sigma-Aldrich, número CAS 120224-21-4, número de producto 215066-50G, con 99% de pureza.
- Arena sílice (SiO_2), Sigma-Aldrich, número CAS 14808-60-7, número de producto S5631, con 99% de pureza.
- Óxido de tulio (Tm_2O_3) Sigma-Aldrich, número CAS 12036-44-1, número de producto 289167-5G, con 99% de pureza.

6.2. Síntesis de vidrios de borosilicato mediante el método de sol-gel

Se sintetizaron vidrios de borosilicato con diversos contenidos de B_2O_3 , CaO , Ga_2O_3 y Tm_2O_3 mediante el método sol-gel con base al estudio reportado por Campos y cols. [6]. La composición de éstos se enlista en la Tabla 4.

Se preparó una solución (sol) utilizando 10 mL de TEOS y etanol con una relación molar 1:1; ésta se homogenizó a 50 °C durante 5 min. Se añadió gota a gota TMB en cantidades estequiométricas y se agitó durante 15 min, después se dejó de proporcionar calor a la solución. Cada precursor de CaO , Ga_2O_3 y/o Tm_2O_3 (ver anexo 1), fue incorporado de manera paulatina e individualmente a la solución con una agitación de 15 min entre cada uno de ellos, dependiendo de la composición específica a obtener. Subsecuentemente, a la solución obtenida se le añadió agua desionizada en una relación molar 1:4 (TEOS:agua) para promover las reacciones de hidrólisis y condensación. La solución se estabilizó a un pH de 2 ± 0.5 con una solución de HNO_3 (0.1 N, ver anexo 2) y se mantuvo en agitación vigorosa durante 1 h. Con el propósito de promover la gelificación la solución se resguardó en un recipiente cerrado semi-herméticamente y se elevó su temperatura a 50 °C durante 6 h; este proceso continúa a temperatura ambiente (TA) alcanzando un mayor punto de gelación después de las 24 h de su preparación. Posteriormente, el gel fue resguardado durante 10 días a temperatura ambiente (TA) promoviéndose así las reacciones de envejecimiento. Para iniciar el secado del gel se perforó la tapa del envase realizando un orificio de 0.05-0.10% con respecto al área inicial de la tapa, lo cual permitió la lenta evaporación de la fase líquida del gel; este proceso se realizó a TA durante una semana. Con el fin de acelerar el secado del gel, a éste se le elevó la temperatura a 50 °C durante 3 días, posteriormente, se incrementó 10 °C cada día hasta llegar a 80 °C. Como resultado, se obtuvieron vidrios monolíticos transparentes y sin grietas. Finalmente, al monolito obtenido se le realizó un tratamiento térmico a 450 °C en atmósfera de aire durante 6 h y con una rampa calentamiento de 10 °C/min para conformar el vidrio (Figura 6–1). Para poder caracterizar los vidrios obtenidos se trituraron en mortero de ágata y se tamizaron en una malla 200 para obtener polvos de tamaño igual o menor a 75µm. El proceso descrito se esquematiza en la Figura 6–2.

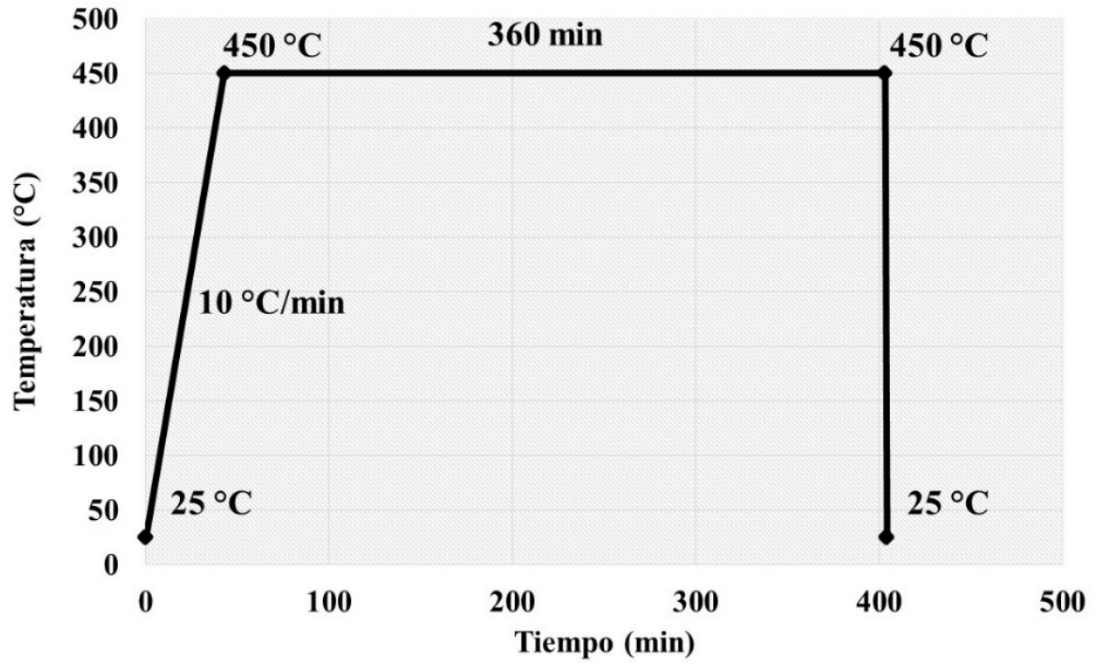


Figura 6-1. Rampa de temperatura empleada para la obtención de vidrios mediante sol-gel.

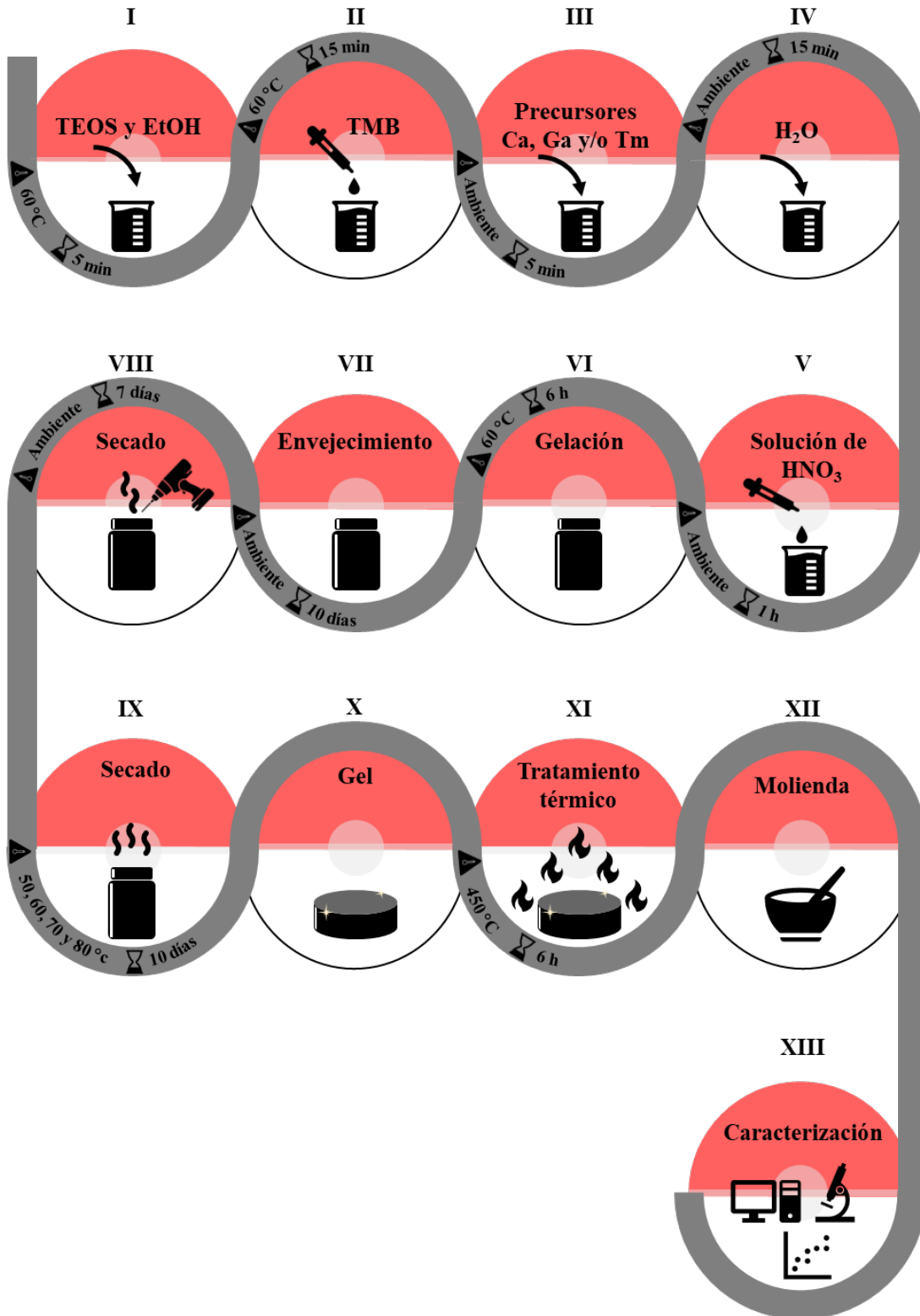


Figura 6–2. Diagrama de proceso de síntesis de los vidrios sintetizados por sol-gel.

Tabla 4. Composición y nomenclatura de los vidrios sintetizados mediante el método de sol-gel.

Composición del vidrio (% mol)					Nomenclatura	Serie
SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Ga ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃		
86	14	0	0	0	B14=T0	VBSG-1
77.50	22.50	0	0	0	B22.50	
85.90	14	0	0	0.10	T0.10	VBSG-2
85.75	14	0	0	0.25	T0.25	
85.50	14	0	0	0.50	T0.50	
85.25	14	0	0	0.75	T0.75	
85	14	0	0	1	T1	
80.25	14	5	0	0.75	C5	VBSG-3
75.25	14	10	0	0.75	C10	
70.25	14	15	0	0.75	C15	
77.75	14	5	2.5	0.75	G2.5	VBSG-4
75.25	14	5	5	0.75	G5	
72.75	14	5	7.5	0.75	G7.5	
70.25	14	5	10	0.75	G10	

6.2. Síntesis de vidrios de borosilicato mediante fusión-enfriamiento

Se obtuvieron vidrios de borosilicato con diversos contenidos de Ga_2O_3 , B_2O_3 y Tm_2O_3 mediante el método de fusión-enfriamiento, de acuerdo con lo reportado en la literatura y con base al estudio realizado por Ceniceros-Orozco y cols. en 2022 [7]; la composición de los vidrios obtenidos se enlista en la Tabla 5. Los precursores de los vidrios en cantidades estequiométricas se homogenizaron en un mortero de porcelana mediante molienda manual durante 5 min, posteriormente se depositaron en un crisol de platino de 20 mL. Después, a la mezcla fue fundida a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, tal como se muestra en la Figura 6–3. Una vez finalizado el proceso de fusión, se extrajo rápidamente la mezcla y se vertió en una placa de acero inoxidable precalentada a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Para poder caracterizar los vidrios obtenidos se trituraron en mortero de ágata y se tamizaron en una malla 200 para obtener polvos de tamaño igual o menor a $75\mu\text{m}$. El esquema del proceso se aprecia en la Figura 6–4.

Tabla 5. Composición y nomenclatura de los vidrios obtenidos mediante la técnica de fusión-enfriamiento.

Composición del vidrio (% mol)						Nomenclatura	Serie
SiO_2	B_2O_3	Ga_2O_3	CaO	Na_2O	Tm_2O_3		
38	18	0	40	4	0	G0	VBFE-1
36	18	2	40	4	0	G2	
34	18	4	40	4	0	G4	
32	18	6	40	4	0	G6	
50	0	6	40	4	0	B0	
45	4	6	40	4	0	B4	
42	8	6	40	4	0	B8	VBFE-2
38	12	6	40	4	0	B12	
33.50	22.50	0	40	4	0	G0	
31	22.50	2.50	40	4	0	G2.5	
28.50	22.50	5	40	4	0	G5	
26	22.50	7.50	40	4	0	G7.5	
23.50	22.50	10	40	4	0	G10	VBFE-2
33.25	22.50	0	40	4	0.25	T0.25	
33	22.50	0	40	4	0.50	T0.50	
32.75	22.50	0	40	4	0.75	T0.75	
32.50	22.50	0	40	4	1	T1	

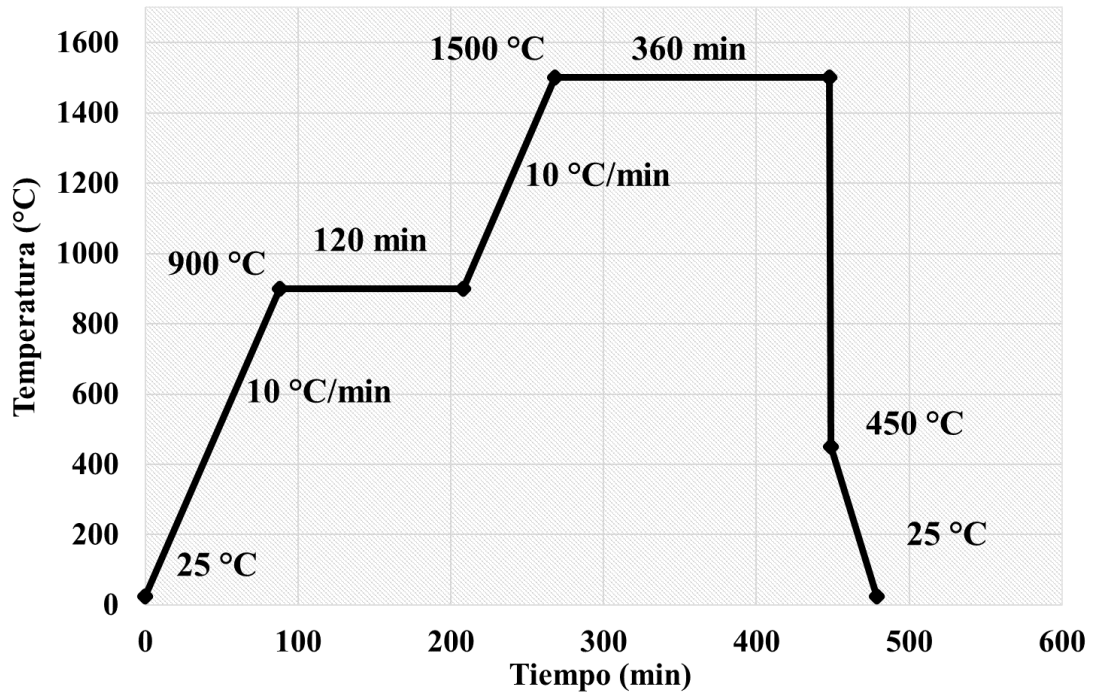


Figura 6–3. Rampa de temperatura empleada para obtención de vidrios mediante fusión-enfriamiento.

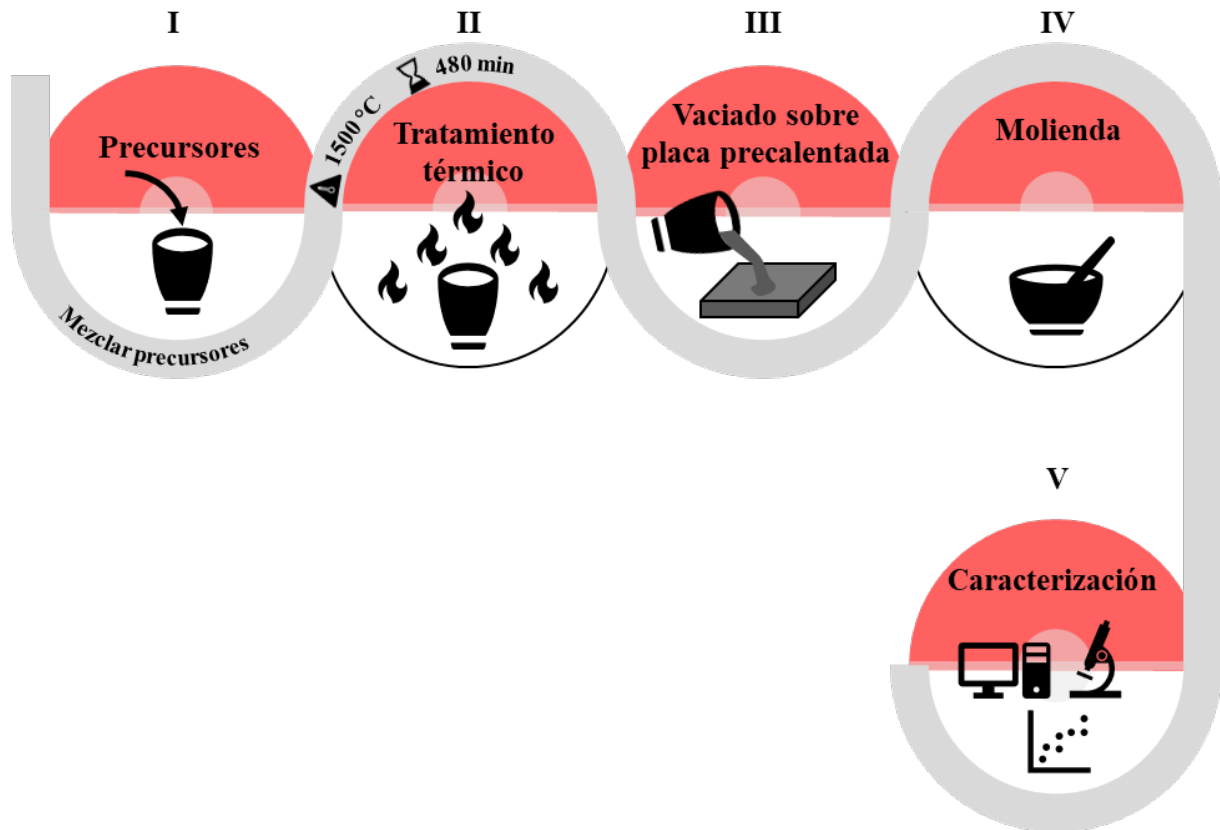


Figura 6–4. Diagrama de proceso de obtención de los vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento.

6.3. Caracterización de los materiales

Con el fin de evaluar las propiedades de los materiales sintetizados, éstos se caracterizaron mediante las técnicas descritas a continuación.

6.3.1 Análisis térmico

En esta investigación las propiedades térmicas de los materiales previo a su tratamiento térmico se analizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (ATD) dentro del rango de 25 a 1000 °C a 10°/min en una atmósfera de argón utilizando un equipo Perkin Elmer, Pyris Diamond modelo SDT Q600 V20.9 Build 20DTA con N° de serie 0600-1098. Por otra parte, se analizaron los materiales posteriormente a su tratamiento térmico empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC) dentro del rango de 23 y 1300 °C a 10 °C/min en una atmósfera de argón utilizando el instrumento TGA/DSC Mettler Toledo (modelo TGA/DSC3+). Los análisis térmicos de estos materiales vítreos permitieron obtener una comprensión más completa de sus propiedades térmicas y comportamiento frente a cambios en la temperatura.

6.3.2 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP)

Materiales seleccionados se tamizaron en una malla 200 y se realizó una digestión para diluir los vidrios en una solución de etanol que facilitó su medición en un equipo de absorción atómica ICP-AES Thermo Elemental, PERKIN ELMER® modelo OPTIMA 8300. La caracterización de la composición química de un vidrio proporcionó información esencial para su fabricación.

6.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los vidrios obtenidos se tamizaron por malla 200 y se analizaron mediante DRX utilizando un difractómetro Phillips modelo 3040, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ a una velocidad de barrido de 0.02°/s en un intervalo de 2θ de 10-80°. Este análisis ayudó a comprender la estructura y las fases cristalinas presentes en los vidrios.

6.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Vidrios seleccionados se tamizaron en una malla 200 y se realizó una dispersión en un vial de 10 mL con etanol, los polvos se dispersaron utilizando un baño ultrasónico durante 15 minutos y se depositaron 3 gotas de la solución sobre una rejilla de carbono. Posteriormente se analizó la microestructura y la composición química con la ayuda de un equipo FEI Talos F200X MET que opera a 80-300 keV. Esta técnica contribuyó a un mejor entendimiento de sus

características al nivel nanométrico, tales como: el tamaño de partícula, fases cristalinas presentes mediante la detección de la distancia interplanar y la composición química mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

6.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los vidrios se tamizaron en una malla 100 y se analizaron utilizando un equipo FT-IR con un ATR acoplado con un cristal de diamante y se midieron a TA en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 0.5 cm^{-1} , la marca de este equipo es Avatar, modelo 360. Con este análisis se pudo obtener información detallada sobre la estructura molecular, los modos de vibración molecular de grupos funcionales y los procesos a nivel molecular que ocurren en los vidrios.

6.3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Vidrios seleccionados se tamizaron en una malla 200 y se midieron utilizando el equipo Thermo Scientific K -Alpha+ que tiene una fuente de rayos X monocromática Al-K α (1486.68 eV), la energía de paso empleada fue de 100 y 25 eV, la primera para el estudio completo y la otra para los espectros de alta resolución. Esta técnica contribuyó a la identificación de la composición química y las interacciones superficiales en los vidrios, tales como: la identificación de elementos, enlaces, especies químicas y los estados de oxidación presentes en los vidrios. Todos los espectros de XPS se corrigieron al pico C 1s a 284.5 eV (carbono adventicio).

6.3.7 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa (UV-Vis)

Los vidrios sintetizados se tamizaron en malla 200 y se caracterizaron empleando reflectancia difusa UV-Visible empleando un espectroscopio Thermo Scientific Evolution 220 en el rango de 200-1000 nm con una resolución de 0.1 nm a TA. Esta caracterización proporcionó información sobre la interacción de la luz con los materiales y permitió obtener datos valiosos sobre las propiedades ópticas, tales como: borde de absorción óptico, brecha de banda prohibida (E_g), transiciones electrónicas y la caracterización del color de los vidrios.

6.3.8 Fotoluminiscencia (PL)

Vidrios seleccionados se tamizaron en una malla 200, mientras que a otros vidrios se ajustó su tamaño de manera que durante la medición presentaran dimensiones similares. Los espectros de luminiscencia de emisión (PL) de los vidrios sintetizados por fusión enfriamiento se registraron con un fluorómetro de marca FLAME FL Ocean Optics a TA y una probeta con

un ángulo de 45° utilizando una lámpara n-UV de 370 nm como fuente de excitación. Por otro lado, los espectros de PL de los vidrios sintetizados por sol-gel se midieron con dos fuentes de excitación, una usando un láser de 405 nm y la otra con una lámpara de luz UV de 370 nm; para registrar la emisión de estos vidrios se empleó una esfera de integración de marca (ISP-50-8-I) acoplada al mismo fluorómetro y usando las dos condiciones descritas anteriormente. Este análisis confirmó la propiedad luminiscente de los vidrios dopados Tm_2O_3 , así como la identificación de los espectros de emisión y las transiciones de este ion. Así mismo, se lograron determinar: las coordenadas de cromaticidad del color (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE), el índice de rendimiento cromático. (IRC) y la temperatura de color correlacionada (CCT).

7. Resultados

7.1 Vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento

7.1.1 Efecto del Ga_2O_3 y B_2O_3 en los vidrios con el sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Difracción de rayos X

Los patrones de DRX que se aprecian en la Figura 7-1 corresponden a los vidrios con diversos contenidos de Ga_2O_3 (a) y B_2O_3 (b). Se observa que todos los patrones, excepto los patrones correspondientes al material B0, presentan el halo amorfo característico ubicado alrededor de los 30° en 2θ correspondiente a los tetraedros de SiO_2 , tal como se ha reportado en vidrios de borosilicato y silicatos estudiados por Yadav y cols. en 2015 [102] y Wahab y cols. en 2020 [100], respectivamente.

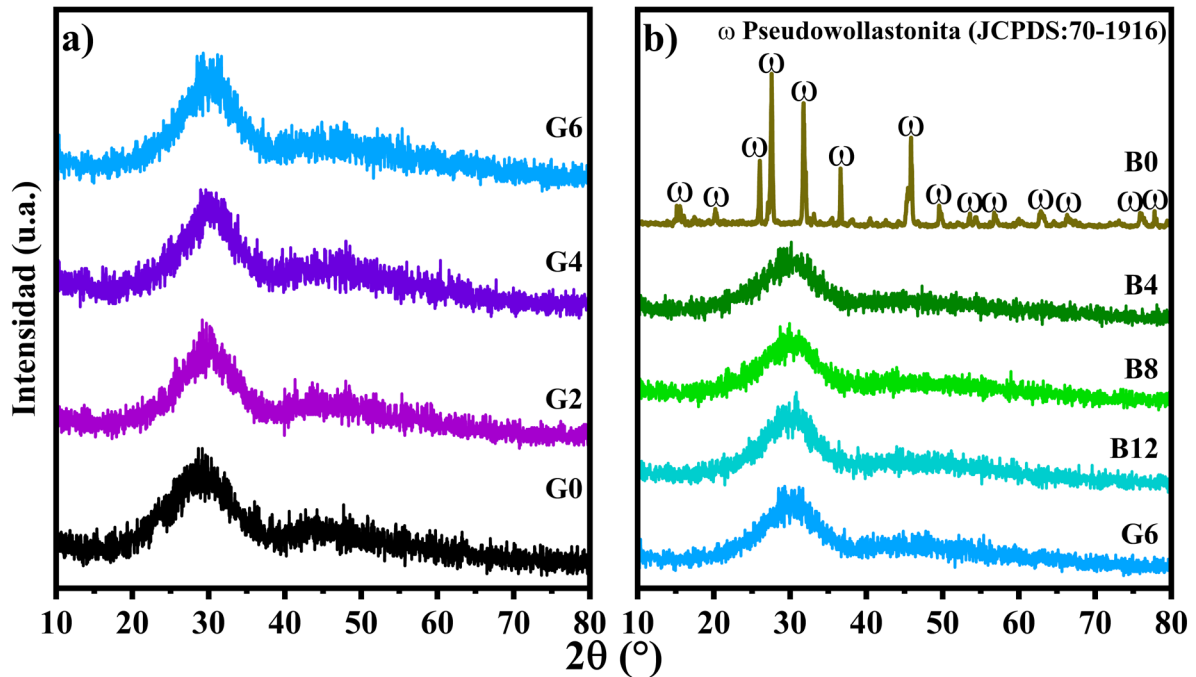


Figura 7-1. Patrones de DRX de vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 y B_2O_3 (% mol).

Respecto al patrón de DRX del material B0, éste presenta difracciones bien definidas correspondientes a la fase de pseudowollastonita (CaSiO_3 , JCPDS: 70-1916). El resultado anterior se puede atribuir a que la composición de B0 presenta las cantidades necesarias de SiO_2 y CaO (50 y 40% mol, respectivamente) para formar la fase de pseudowollastonita a esas condiciones de presión y temperatura, de acuerdo con el diagrama de fases CaO-SiO_2 [127,128].

Por otro lado, no se observaron fases con galio y sodio, por lo que se puede atribuir que estos elementos se incorporaron en la red cristalina o permanecen en la fase amorfa remanente del material. Un comportamiento similar se ha reportado en los fósforos de wollastonita dopados con Dy_2O_3 investigados por Nijalingappa y cols. en 2020 [129], donde se reportó que a medida que se incorpora Dy_2O_3 (1-11% mol) no se presentan fases secundarias, tal y como se observa en la Figura 7-2.

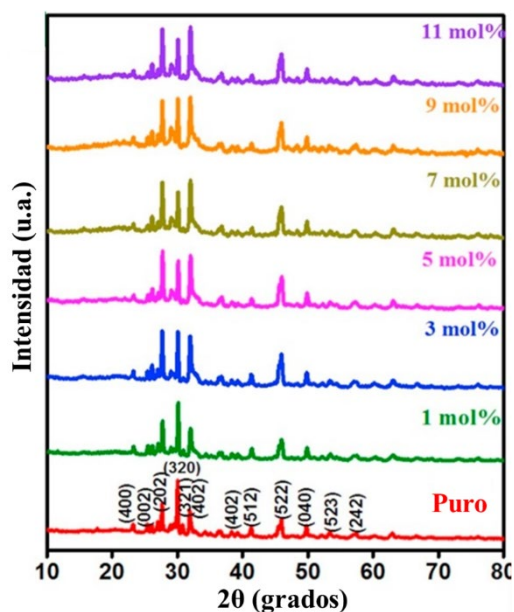


Figura 7-2. Patrones de DRX de materiales luminiscentes de wollastonita dopados con Dy_2O_3 (1-11% mol) [129].

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 7-3 se muestran los espectros de FT-IR de los vidrios con diversos contenidos de Ga_2O_3 (0-6% mol). En todos los espectros se observan bandas bien definidas y muy similares en número de onda. Las bandas alrededor del pico a 422 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Ca-O, Ga-O y Na-O [130,131]. Las bandas observadas alrededor del pico a 563 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-B. Las bandas alrededor del pico a 703 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O y los modos vibracionales de los enlaces B-O de grupos $[\text{BO}_3]$, que pertenecen a los ONP de los vidrios tal como lo reportaron Campos-Zuñiga y cols. en 2019 [6]. Las bandas centradas en 839, 920, 1007, 1095 y 1196 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de los $[\text{SiO}_4]$ de los enlaces Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 , respectivamente. Por otra parte, las bandas centradas a 920, 1007 y 1095 cm^{-1} se ha reportado que también corresponden a las vibraciones de tensión de los tetraedros de boro $[\text{BO}_4]^-$

, mientras que las bandas centradas 1196 y 1391 cm^{-1} corresponden a los enlaces B–O de los grupos $[\text{BO}_3]$; estas bandas de grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ están superpuestas sobre algunas bandas de enlaces $[\text{SiO}_4]$, tal como lo han reportado Kaur y cols. en 2012 [132] y Ceniceros-Orozco y cols. en 2022 [7]. Los datos de las bandas identificadas se enlistan en la Tabla 6.

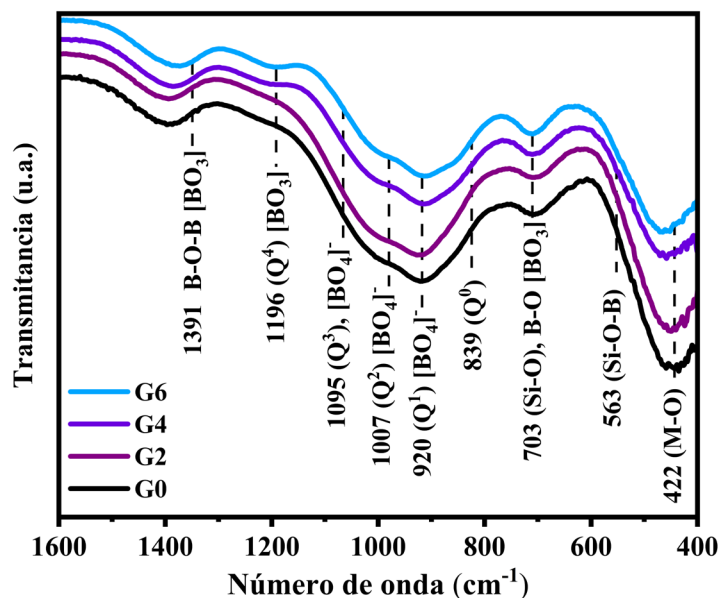


Figura 7–3. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

De manera general, se observa que a medida que se incorpora Ga_2O_3 hay un ligero aumento en la intensidad de las bandas a 1196 cm^{-1} , que corresponden a los enlaces de boro de los grupos $[\text{BO}_3]$. Lo anterior podría deberse a la transformación de los grupos $[\text{BO}_4]^-$ a $[\text{BO}_3]$, ya que el Ga_2O_3 rompe los enlaces B–O–B de los grupos $[\text{BO}_4]^-$ promoviendo la formación de los grupos $[\text{BO}_3]$ con un ONP, ocasionando la formación de los enlaces B–O–Ga, tal como lo han reportado Yazdi y cols. en 2016 [133]. Por otra parte, el efecto que causa el Ga_2O_3 en la región de 920 a 1100 cm^{-1} que corresponden a grupos $[\text{BO}_4]^-$ y Si–O–Si es complejo de explicar, ya que estas bandas se superponen y no se aprecia el efecto que tiene el galio sobre éstas. Aunado a esto, el Ga_2O_3 tiene un comportamiento anfótero muy similar al de la Al_2O_3 en vidrios de silicato, es decir, a ciertas concentraciones este óxido puede actuar como un óxido formador o un óxido modificador [11,134–136]. Por lo tanto, se procedió a realizar un estudio mediante la deconvolución de la absorbancia de los espectros de FT-IR, lo anterior con el objetivo de observar claramente la influencia del Ga_2O_3 sobre la estructura vítrea de estos materiales.

Tabla 6. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios dopados con Ga₂O₃ y B₂O₃.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionales	Ref.
<563	Deformación de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B y B–O–B.	[137] [137,138]
703	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O, y B–O de unidades [BO ₃].	[6,101,139]
839	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ⁰).	[7,137,139]
920	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ¹), enlaces B–O de unidades [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1007	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ²) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1095	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ³) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1196	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ⁴).	[7]
1391	Vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades [BO ₃].	[6,70,101]

Para realizar la deconvolución de los espectros de los vidrios con diversos contenidos de Ga₂O₃ se empleó el programa computacional de OriginLab[®], versión 2018, el espectro de transmitancia (Figura 7–4a) se transformó a uno de absorbancia (Figura 7–4b), lo anterior mediante la Ecuación de Lambert-Beer que se describe a continuación:

$$A = -\log T \quad (6)$$

Donde A es la absorbancia y T la transmitancia. En la Figura 7–5,6 se presentan los espectros de FT-IR deconvolucionados y el comportamiento del área bajo la curva, respectivamente, mientras que en la Tabla 7 se presenta la recopilación de los datos de las deconvoluciones. Estos espectros muestran un incremento en la intensidad de cuatro bandas; la banda N° 2 ubicada a 710 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si–O y B–O de grupos [BO₃] de los ONP, la N° 3 centrada a 839 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si–O–Si de los grupos *Q*⁰, *Q*¹ y [BO₄]⁻, la N° 5 centrada a 1196 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si–O–Si de los grupos *Q*⁴ y [BO₃], y la N° 6 localizada a 1391 cm⁻¹ que corresponde solamente a los grupos [BO₃]. A la par, se aprecia que hay una disminución de la intensidad en las bandas restantes: la N° 1 centrada a 422 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces de Si–O–B y M–O, y la N° 4 centrada a 1019 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Si–O–Si de los grupos *Q*² y *Q*³ y a los enlaces en forma de grupos [BO₄]⁻. Este comportamiento corrobora el resultado observado en los espectros de transmitancia, donde el Ga₂O₃ promueve la transformación de grupos [BO₄]⁻ a [BO₃] formando enlaces B–O–Ga con ONP. El comportamiento anterior se ve reflejado en el incremento de la intensidad de las bandas N° 5 y 6 centradas a 1196 y 1391 cm⁻¹, respectivamente. En contraste, hay una

disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces Si–O–Si, debido principalmente a la sustitución del SiO₂ por Ga₂O₃. Adicionalmente, se observa que hay un incremento en la intensidad de las bandas N° 2 que corresponden a los enlaces Si–O–Si de los grupos Q^0 y Q^1 correspondientes a los enlaces Si–O con ONP, por lo que se puede inferir que hay formación de enlaces Si–O–M. En virtud de lo mencionado se concluye que el Ga₂O₃ en la composición SiO₂–B₂O₃–CaO–Na₂O tiene un efecto de óxido modificador, tal como lo reportan Gautam y cols. en 2012 [141] y Mutlu y cols. en 2022 [134].

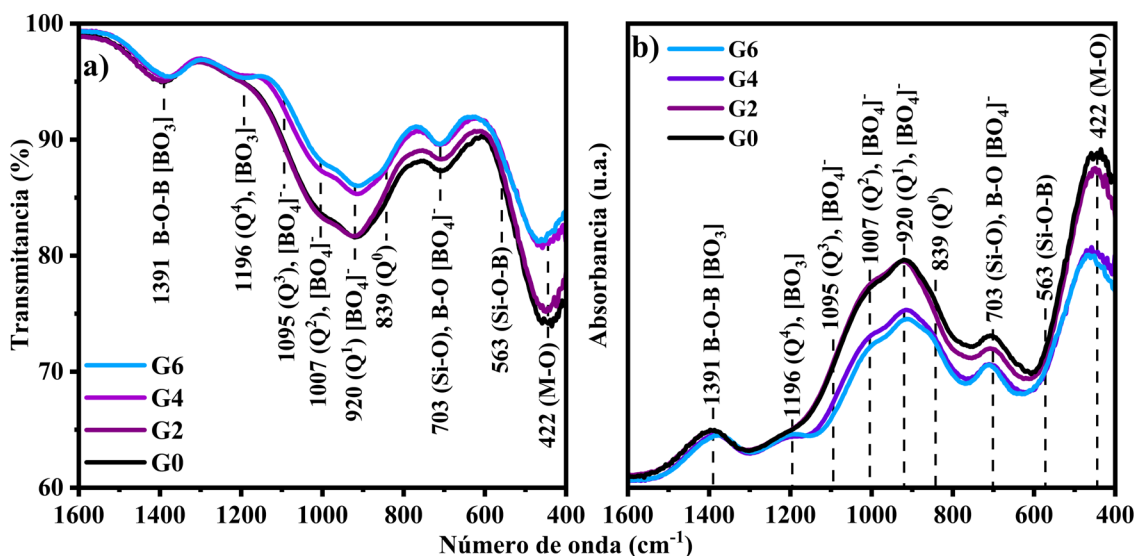


Figura 7–4. Espectros de FT-IR de transmitancia (a) y absorbancia (b) de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃ (% mol).

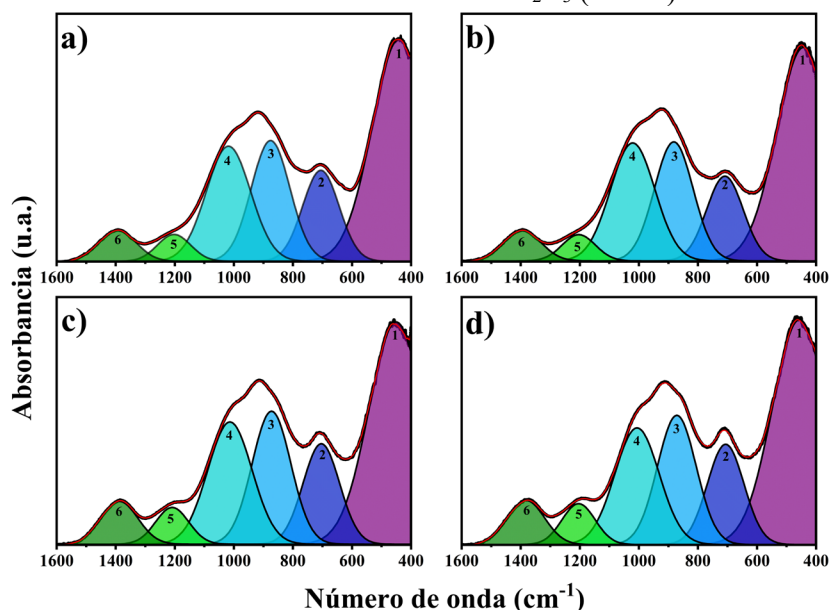


Figura 7–5. Espectros de FT-IR de absorbancia deconvolucionados de vidrios de la serie VBFE-1 con 0 (a), 2 (b), 4 (c) y 6 (d) % mol de Ga₂O₃.

Tabla 7. Recopilación de datos de los espectros de FT-IR deconvolucionados de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃ (% mol).

Nº de banda	Enlaces	Área bajo la curva (%)				Posición de la banda (cm ⁻¹)			
		G0	G2	G4	G6	G0	G2	G4	G6
1	Si-O-B y M-O	34.15	35	34.21	32.77	444.57	446.26	448.44	457.19
2	Si-O y [BO ₃]	13.83	13.18	13.56	14.51	707.91	702.47	697.03	703.95
3	Q ¹ , Q ⁰ y [BO ₄] ⁻	20.71	21.28	22.15	23.01	884.05	882.47	872.12	873.58
4	Q ³ , Q ² y [BO ₄] ⁻	22.48	21.71	19.08	17.35	1019.62	1024.28	1016.34	1010.23
5	Q ⁴ y [BO ₃]	3.98	3.89	4.9	5.62	1202.01	1202.45	1205.73	1194.79
6	[BO ₃]	4.83	4.92	6.07	6.71	1394.47	1393.77	1388.82	1381.83

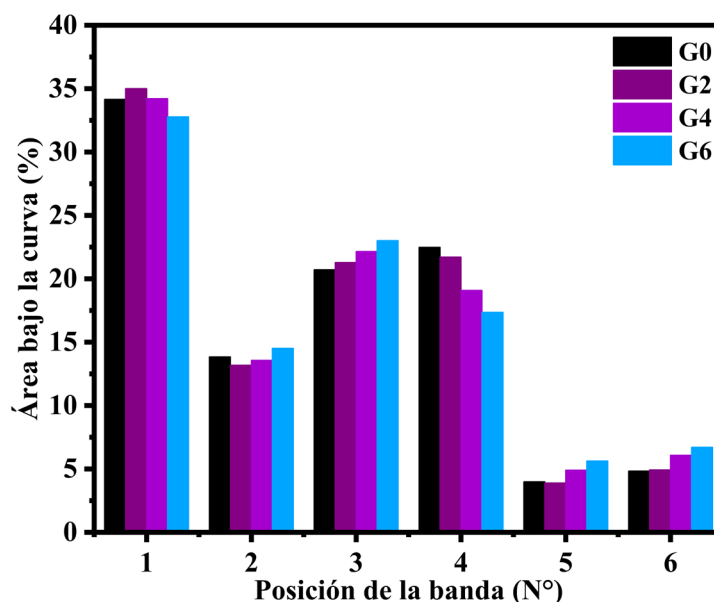


Figura 7-6. Comportamiento del área bajo la curva de las bandas de los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃ (% mol).

Por otra parte, en la Figura 7-7 se presentan los espectros de FT-IR de los vidrios con diversos contenidos de B₂O₃ (0-18% mol), donde se observa una clara disminución en la intensidad de 3 bandas. La primera centrada a 710 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de los enlaces de Si-O-B y a los enlaces B-O de los grupos [BO₃], la segunda banda localizada a 1189 cm⁻¹ que está asociada a las vibraciones de los grupos Q⁴ y [BO₃] y finalmente la centrada a 1391 cm⁻¹ que corresponde a los grupos [BO₃]. En general, se observa que hay un ensanchamiento y aumento en intensidad de las bandas centradas a 844 y 915 cm⁻¹ que

corresponden a las vibraciones de los enlaces Q^0 y Q^1 , respectivamente. El comportamiento anterior podría deberse a dos efectos principales, el primero debido a la disminución del contenido de B_2O_3 que es substituido por SiO_2 promoviendo la desaparición de grupos borato $[BO_3]$ y $[BO_4]^-$ dentro la matriz vítrea. El segundo se atribuye a los cationes metálicos (Ga^{3+} , Ca^{2+} , o Na^+), los cuales estaban inicialmente enlazados a los grupos borato formando enlaces B–O–M, pero al desaparecer los grupos borato se ven obligados a enlazarse con los $[SiO_4]$ de los grupos Q^1 restantes, lo anterior para conservar la carga neutra dentro de la red vítrea. Como resultado se promueve la formación de los enlaces Si–O–M formando enlaces Q^n con ONP, tal como lo han reportado López-Herrera y cols. en 2022 [140]. Cabe mencionar que en esta serie de vidrios no se realizó una deconvolución a los espectros, puesto que el efecto del B_2O_3 fue claro y no fue necesario el estudio del área bajo la curva.

Con respecto a la muestra B0, el espectro de este material fue diferente a los demás, ya que exhibe una mayor absorción de energía y tiene bandas muy bien definidas debido al aumento del orden estructural asociado al proceso de cristalización, dado que este material presenta la fase de pseudowollastonita de acuerdo con los resultados de DRX. El resultado anterior es semejante a las investigaciones de wollastonita cristalina sintetizadas por sol-gel reportados por Adams y cols. en 2018 [142]. Dichos autores reportaron las bandas similares, las cuales están centradas a 644, 682 y 931 cm^{-1} , que corresponden a los enlaces Si–O de los $[SiO_4]$, los modos vibracionales simétricos y asimétricos de los enlaces Si–O–Si, respectivamente, véase la Figura 7–8. Estas bandas están ubicadas a menores números de onda, son más nítidas y están bien definidas debido a que la estructura de los $[SiO_4]$ en el material es más ordenada, lo que promueve a que los modos vibracionales sean más definidos, como resultado se observan picos más agudos en el espectro.

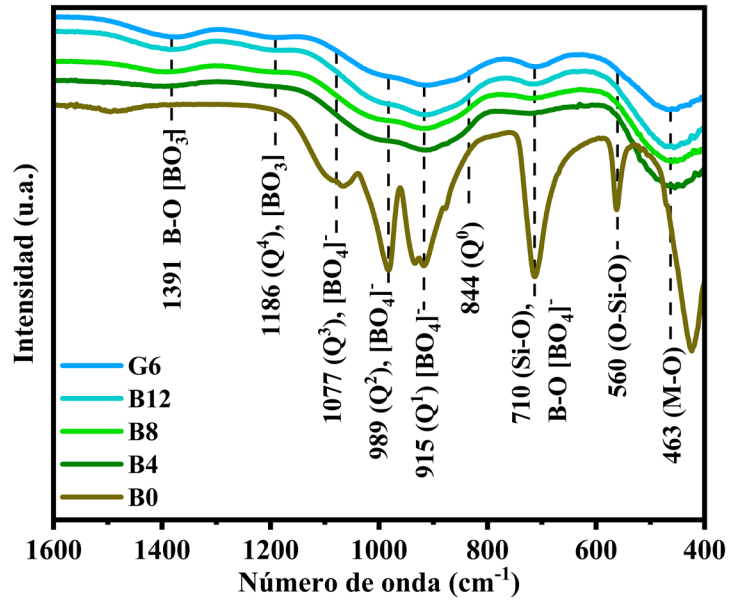


Figura 7-7. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B_2O_3 (% mol).

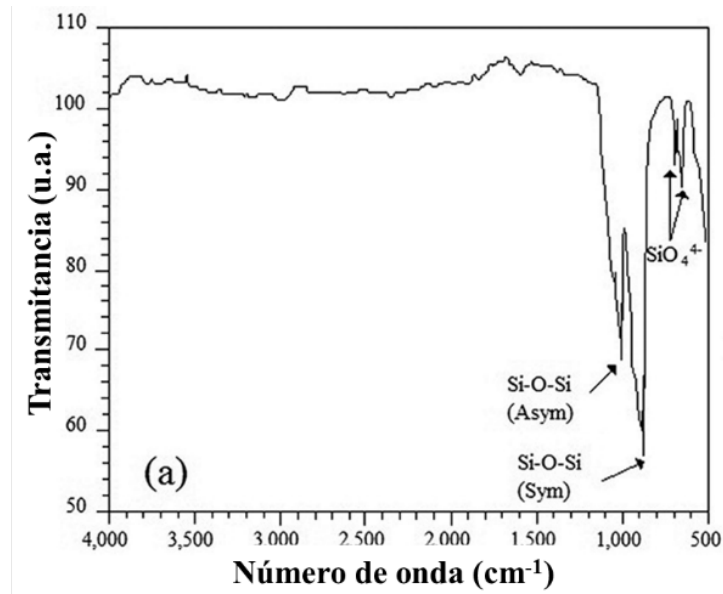


Figura 7-8. Espectro de FT-IR de wollastonita cristalina obtenida por sol-gel reportada por Adams y cols. en 2018 [142].

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 7-9 y 7-10 se muestran los espectros de XPS de los vidrios con diversos contenidos de Ga_2O_3 y B_2O_3 , respectivamente. Cuando cambia la composición química de la matriz vítrea se modifica la densidad electrónica en los átomos, la cual varía en función de los estados de oxidación de los elementos implicados. En estos espectros se detectaron las señales de O 1s, O 2s, Si 2p, Si 2s, B 1s, Ca 3s, Ca 2p_{1/2}, Ca 2p_{3/2}, Na 1s y Ga 3d, Ga 2p_{1/2} y Ga 2p_{3/2}, las cuales corresponden a los elementos que constituyen los materiales. También se ha detectado el pico C 1s correspondiente a la señal de carbono adventicio. De manera general se observa que a medida que se agrega una mayor cantidad de Ga_2O_3 a los vidrios, las señales de Ga 3d, Ga 2p_{1/2} y Ga 2p_{3/2} aumentan en intensidad, mientras que la señal Si 2p disminuye, debido a la sustitución de SiO_2 por Ga_2O_3 . Por otra parte, la intensidad de la señal de B 1s disminuye a medida que se reduce la cantidad de B_2O_3 a los vidrios, debido a la sustitución de B_2O_3 por SiO_2 . Para observar el efecto del Ga_2O_3 y B_2O_3 sobre los estados de oxidación de los vidrios, se realizó una deconvolución a los espectros de alta resolución de la señal de O 1s y B 1s. Desafortunadamente los espectros de alta resolución del Ga 3d, Ga 2p_{1/2} y Ga 2p_{3/2} no mostraron resultados concluyentes que pudieran explicar el efecto del Ga_2O_3 , debido a la poca cantidad de este óxido en el material.

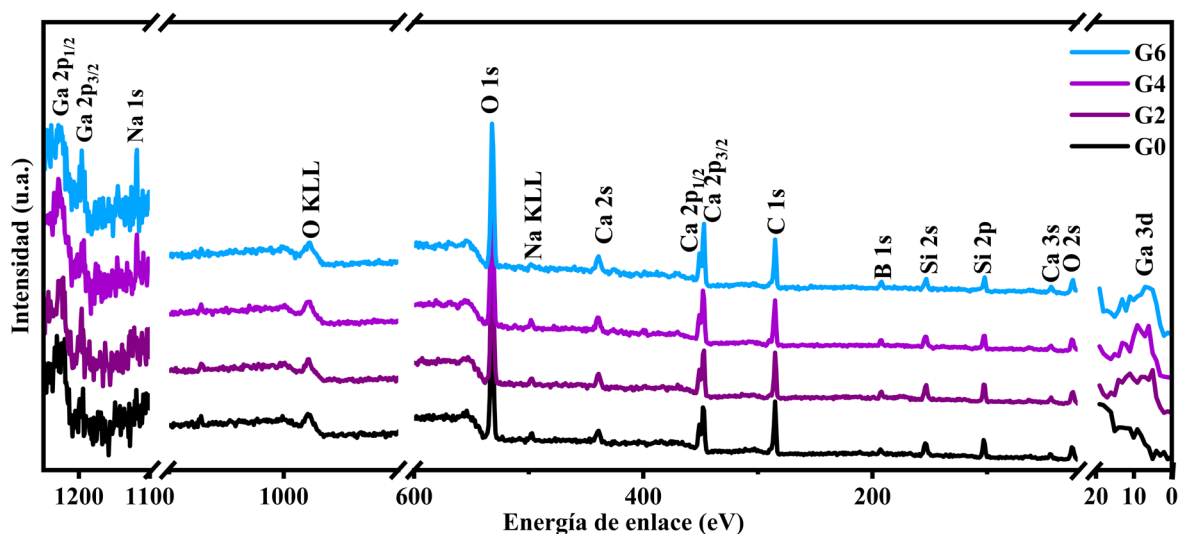


Figura 7-9. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

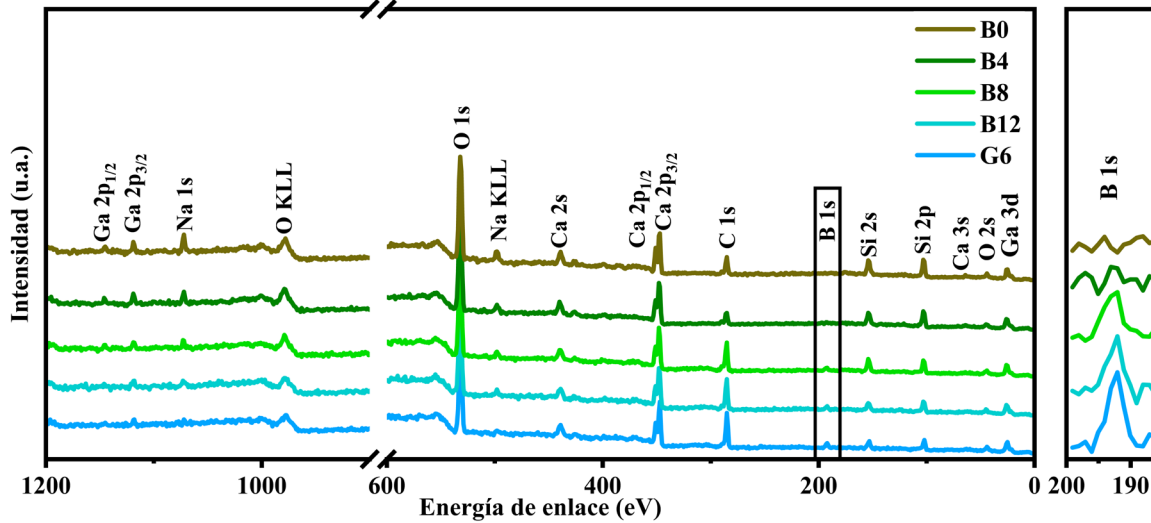


Figura 7–10. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBF E-1 con diversos contenidos de B_2O_3 (% mol).

En la Figura 7–11 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de la señal de O 1s de los vidrios con diversos contenidos de Ga_2O_3 y B_2O_3 . Estos espectros se deconvolucionaron en 3 componentes: ONP, OP y oxígenos de los grupos borato $[BO_{3,4}]$, los cuales están centrados en 530, 532 y 534 eV, respectivamente, tal como lo reportan Dalby y cols. en 2007 [143] y Huang y cols. en 2021 [144]. A medida que aumenta la cantidad de Ga_2O_3 se observan dos efectos en los espectros de alta resolución: El primero es el desplazamiento de los picos de los OP hacia menor energía de enlace, lo que es atribuido a que la electronegatividad del Ga es relativamente menor que la de Si, por lo que la energía del enlace Si–O–Ga será menor que la energía del enlace Si–O–Si. Aunado a esto, este comportamiento se presenta cuando se adiciona un óxido modificador a una estructura de silicato, tal como lo reportan Nesbitt y cols. en 2012 [145] y López-Herrera y cols. en 2022 [140]. El segundo se debe al incremento en la intensidad del pico de ONP a medida que se adiciona Ga_2O_3 . El efecto anterior es atribuido a que el Ga_2O_3 rompe los enlaces de Si–O–Si con OP. Este resultado corrobora que el Ga_2O_3 tiene un comportamiento de óxido modificador en la matriz vítrea de estos vidrios y no como un óxido formador de red en vidrios de calcogenuros reportados por Chen y cols. en 2015 [108] y Wei y cols. en 2022 [109]. Sin embargo, se ha reportado que a mayores concentraciones de Ga_2O_3 y con altas concentraciones de óxidos modificadores ($>40\%$ mol), éste puede actuar como un óxido formador en vidrios de silicatos y boratos, tal y como lo han reportado Yazdi y cols. en 2016 [133] y Kurtuldu y cols. en 2022 [10]. Estudios similares han sido reportados por Wren y

cols. en 2012 [136], donde se informó el efecto del Ga_2O_3 en cantidades de 8 y 16% mol en vidrios de silicato de zinc y calcio ($48-x\text{SiO}_2-40\text{ZnO}-12\text{CaO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3$); estos autores reportaron que el Ga_2O_3 actúa como un óxido modificador ya que, el pico de O 1s de los vidrios se desplaza hacia menor energía de enlace, tal como se presenta en la Figura 7-12. Por otro lado, Salcedo y cols. en 2018 [146] reportaron vidrios de fosfosilicatos de calcio con adiciones de galio ($70\text{SiO}_2-15-x\text{P}_2\text{O}_5-15\text{CaO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3$). Estos autores demostraron que a medida que se adiciona Ga_2O_3 se despolimeriza la red vítrea debido al incremento de la intensidad de las bandas de los ONP en un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN). Cabe mencionar, que estos resultados no involucran análisis de XPS, pero están estrechamente relacionados con el efecto modificador del Ga_2O_3 mencionado previamente.

En relación a los espectros de alta resolución de la señal de O 1s de los vidrios con variación de B_2O_3 que se presentan en la Figura 7-11b, es posible apreciar dos efectos: (1) la disminución en la intensidad del pico referente a los grupos $[\text{BO}_{3,4}]$ a medida que se disminuye la cantidad de B_2O_3 ; este comportamiento se debe a la desaparición de los grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ por la reducción de la cantidad de B_2O_3 sustituido por SiO_2 ; (2) el aumento en la intensidad del pico referente a los ONP con la disminución de la cantidad de B_2O_3 . Lo anterior es debido a la disminución de los grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ en la red vítrea, lo cual provoca la disminución de la cantidad de enlaces B-O-M (M: Ca, Na o Ga) y que los enlaces $^- \text{O}-\text{M}$ se vean forzados a enlazarse a los grupos Q^n formando enlaces Si-O-M con ONP. Como consecuencia, se incrementa la intensidad en la banda de los ONP.

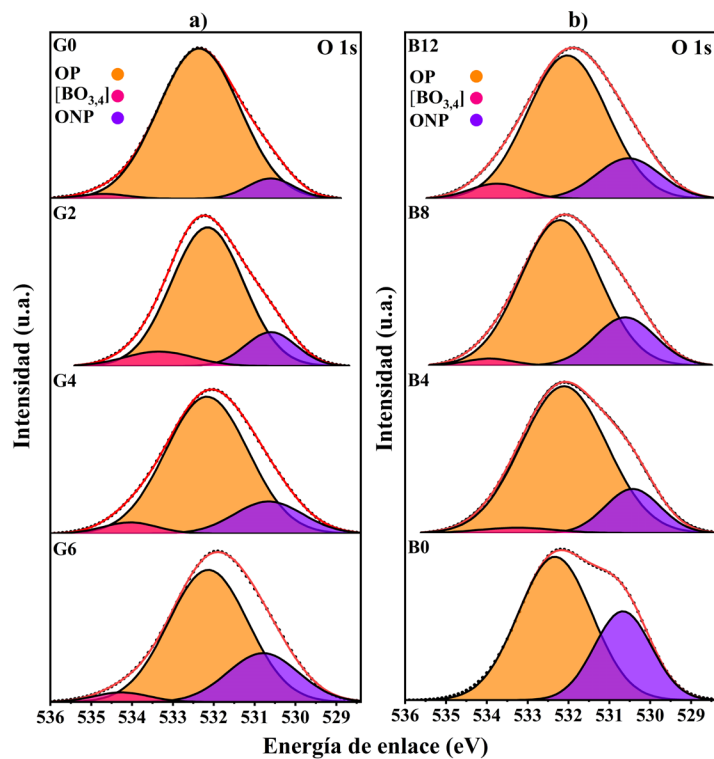


Figura 7–11. Espectros de XPS de alta resolución de la señal de O 1s de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (a) y B_2O_3 (b).

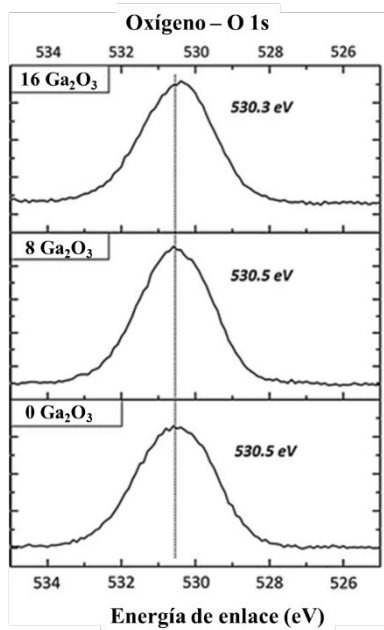


Figura 7–12. Espectros de XPS de alta resolución de la señal O 1s de los silicatos de zinc y calcio con 0, 8 y 16% mol de Ga_2O_3 reportados por Wren y cols. en 2012 [136].

En la Figura 7–13 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de la señal B 1s de los vidrios con diversos contenidos de Ga₂O₃ y B₂O₃. Estos espectros se deconvolucionaron en 2 componentes: átomos de boro ligados de forma triangular [BO₃] y átomos de boro ligados de forma tetraédrica [BO₄]⁻, éstos están centrados en 192 y 193 eV, respectivamente. La diferencia de carga entre los picos de [BO₃] y [BO₄]⁻ se refleja en un cambio del pico de B 1s y es de aproximadamente 0.5 eV, tal como lo reportan Miura y cols. en 2001 [147] y Cenicerros-Orozco y cols. en 2022 [7]. En la Figura 7–13a de los espectros de los vidrios con diversos contenidos de Ga₂O₃ se observan dos claros efectos: (1) el desplazamiento de los picos de la señal de B 1s hacia menor energía de enlace a medida que se incorpora Ga₂O₃. Este comportamiento es atribuido a que el Ga₂O₃ actúa como un óxido modificador y promueve a que haya una despolimerización del vidrio, en consecuencia se reduce la energía de enlace de la matriz vítrea, ya que los enlaces B–O–M (M: Ca, Na o Ga) son más débiles en comparación de los enlaces de los grupos borato; (2) a medida que se añade Ga₂O₃ ocurre una disminución de la intensidad de la señal de los picos de los grupos [BO₄]⁻ y un aumento de la intensidad de la señal de los picos de los grupos [BO₃]. Este comportamiento es atribuido a que el Ga₂O₃ provee una mayor cantidad de ONP en la red vítrea despolimerizando los enlaces [BO₄]⁻, lo que promueve la transformación de los [BO₄]⁻ a [BO₃], tal como se muestra en la Figura 2–8 en la sección de los antecedentes. Con respecto a los espectros de alta resolución de B 1s con diversos contenidos de B₂O₃, presentados en la Figura 7–13b, se observaron los mismos efectos que en los espectros de la señal de B 1s con diversos contenidos de Ga₂O₃, como lo han reportado Lin y cols. en 2021 [148].

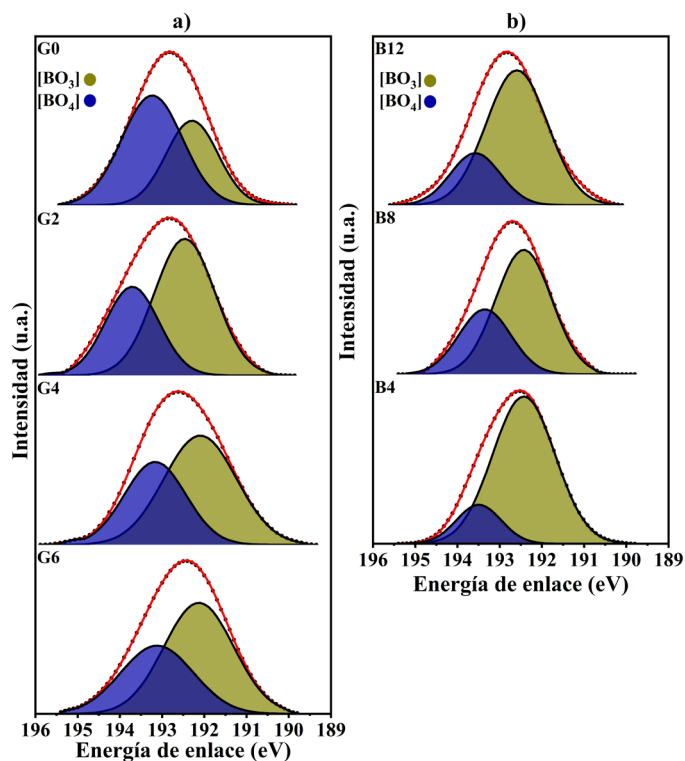


Figura 7–13. Espectros de XPS de alta resolución de la señal B 1s de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (a) y B_2O_3 (b).

Un estudio similar fue reportado por Huang y cols. en 2021 [144], donde se estudió la influencia del contenido de B_2O_3 (0, 2, 4, 6 y 8% en peso) en vidrios de aluminosilicatos con diversos contenidos de óxidos ($21.80-x\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-58.20\text{SiO}_2-0.85\text{ZnO}-0.20\text{SnO}_2-0.45\text{Sb}_2\text{O}_3-4.7\text{MgO}-5.8\text{CaO}-8\text{SrO}\%$ en peso). Estos autores informaron que al reducir el contenido de B_2O_3 se aprecian los 2 efectos mencionados en el párrafo anterior: (1) el desplazamiento de los picos de B 1s hacia menores energía de enlace y (2) la disminución de la intensidad del pico correspondiente a los grupos $[\text{BO}_4]^-$, tal como se presenta en la Figura 7–14. Aunque las composiciones químicas reportadas por Huang y cols. son diferentes a las presentadas en esta tesis, muestran resultados con tendencia similar.

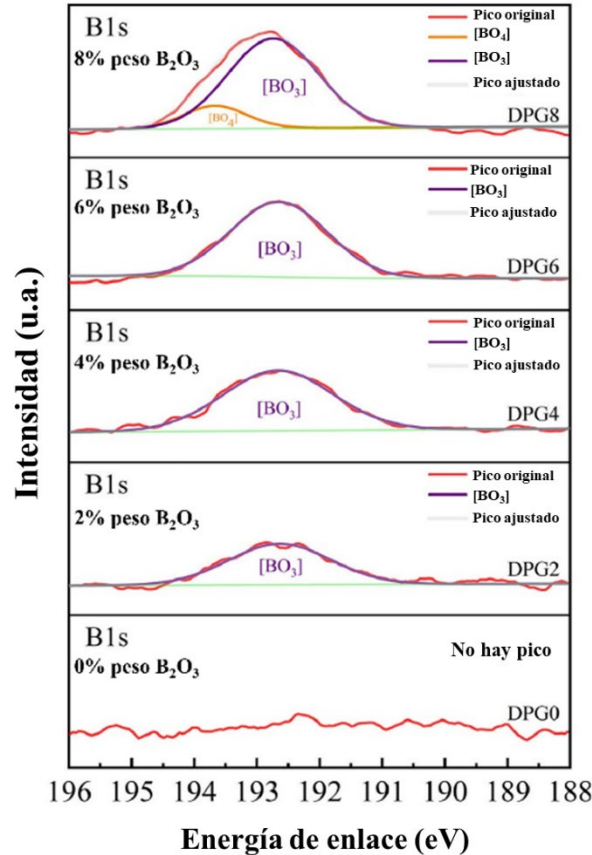


Figura 7–14. Espectros de XPS de alta resolución de la señal B 1s de vidrios de aluminosilicatos con 0, 8 y 16% mol de B₂O₃ reportados por Huang y cols. en 2021 [144].

Espectroscopia de UV-Visible

La absorción óptica de los VBF-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃ y B₂O₃ se calculó utilizando la función Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) según la Ecuación 7:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (7)$$

donde R_{∞} es la reflectancia difusa y $F(R_{\infty})$ es proporcional al coeficiente de absorción óptico (α). La Figura 7–15a muestra los espectros de absorción de los VBF-1 dopados con Ga₂O₃. Estos espectros muestran un fuerte borde de absorción por debajo de 340 nm, cuya intensidad aumenta ligeramente y se desplaza hacia mayores longitudes de onda con el incremento de la cantidad de Ga₂O₃. Lo anterior podría deberse principalmente al Ga₂O₃, este compuesto aporta una mayor cantidad de ONP a la red vítrea lo que promueve el desplazamiento de la brecha de energía hacia mayores longitudes de onda, como lo han reportado por Saeed y cols. en 2018 [149]. Además, lo anterior también está relacionado con la E_g que se explicará más adelante.

Aunado a lo anterior, resultados similares han sido reportados por Almasbek y cols. en 2021 [150], donde se estudió el efecto que tiene la incorporación de Ga₂O₃ sobre las propiedades ópticas en vidrios de telurio [0.50TeO₂-(0.5-2x)MoO₃-xGa₂O₃-xIn₂O₃]. Al igual que en los vidrios de la serie VBF-1 con Ga₂O₃ mostrados en esta tesis, los vidrios de telurio reportados por dichos autores mostraron un aumento en la absorbancia y un cambio en el valor del borde de absorción conforme se adiciona Ga₂O₃, como se presenta en la Figura 7-16a. Los autores indican que este comportamiento se debe a un cambio en la densidad electrónica de los vidrios, el cual es causado por la formación de bandas de absorción adicionales en la estructura de éstos; también indicaron que podría deberse al cambio en la densidad electrónica de los vidrios, debido principalmente al cambio en la composición de éstos.

Por otra parte, en la Figura 7-17 se muestran los gráficos de la E_g de los vidrios de la serie VBF-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃, éstos fueron calculados mediante el fundamento de que la función de Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción y la expresión equivalente de la gráfica Tauc viene dada por:

$$F(R_{\infty}) = B \left[\frac{(h\nu - E_{Opt})^m}{h\nu} \right] \quad (8)$$

donde E_{Opt} es la brecha de la banda prohibida (E_g), B es una constante de absorción, h es la constante de Planck, ν y $h\nu$ es la frecuencia y la energía asociada al fotón de luz y m es el tipo de transición electrónica ($m = 1/2$: directa permitida; $m = 2$: indirecta permitida) [151]. Estos vidrios presentaron los siguientes valores: 3.97, 3.92, 3.85 y 3.85 eV, que corresponden a los vidrios con 0, 2, 4 y 6 % mol de Ga₂O₃, respectivamente. Como se observa, la E_g disminuye con las adiciones de 2 y 4% mol de Ga₂O₃ al vidrio y permanece igual con incorporaciones mayores al 4% mol. Este efecto se puede atribuir al n efectivo del vidrio que aumenta con la adición de Ga₂O₃. Lo anterior también puede atribuirse al reacomodo de la estructura vítrea, ya que los iones Ga³⁺ ofrecen algunos niveles de energía adicionales a la estructura del vidrio, lo que acorta el ancho de banda prohibida, tal como lo reportan Rao y cols. en 2019 [152]. Estos autores doparon vidrios de borosilicato con Ce³⁺ y Tb³⁺, pero no se analizó el efecto del Ga₂O₃. La influencia de la concentración de Ga₂O₃ sobre la E_g fue reportada por Almasbek y cols. en 2021 [150], donde ocurrió una disminución en la E_g con la adición de Ga₂O₃ y se muestra en la Figura 7-16b. Este efecto fue asociado al aumento en el n neto de los vidrios, debido principalmente al aumento del contenido de Ga₂O₃ ($n = 1.91-2.2$ [153]) que tiene un n mayor en comparación del MoO₃ ($n = 1.7-2.0$ [154]). A su vez, el incremento de n está asociado a un

aumento de la densidad de los vidrios de telurio como consecuencia de un cambio en la proporción de los componentes.

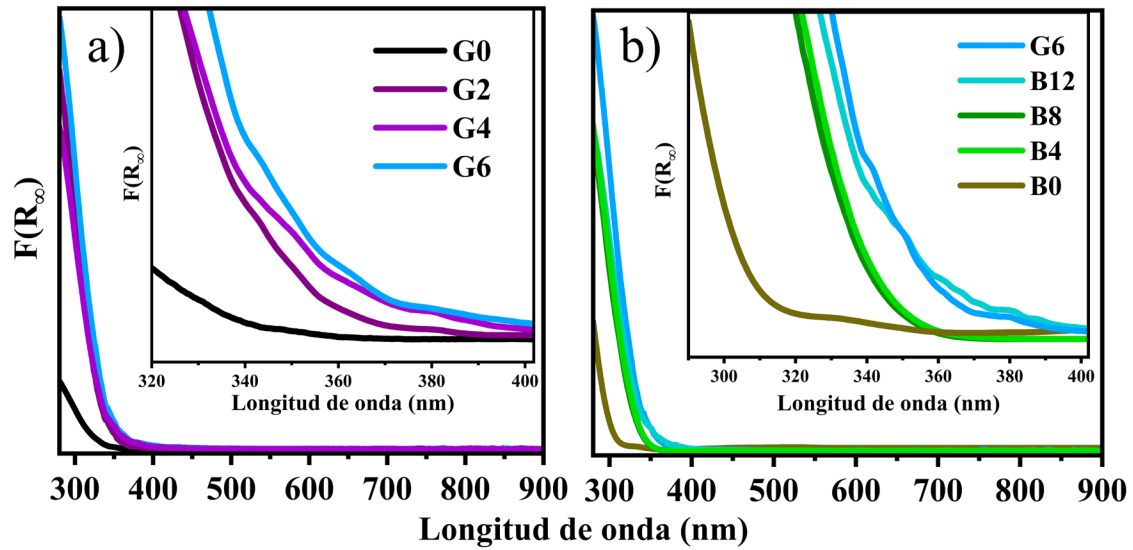


Figura 7-15. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (a) y B_2O_3 (b).

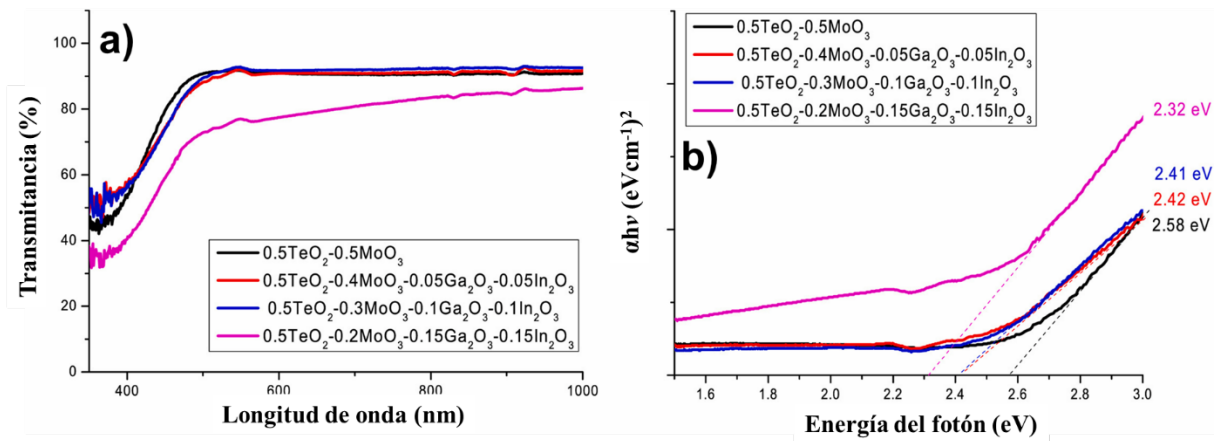


Figura 7-16. Espectros de UV-Vis (a) y gráficos de Tauc (b) de vidrios de telurio con molibdeno con diversos contenidos de Ga_2O_3 y In_2O_3 reportados por Almasbek y cols. en 2021 [150].

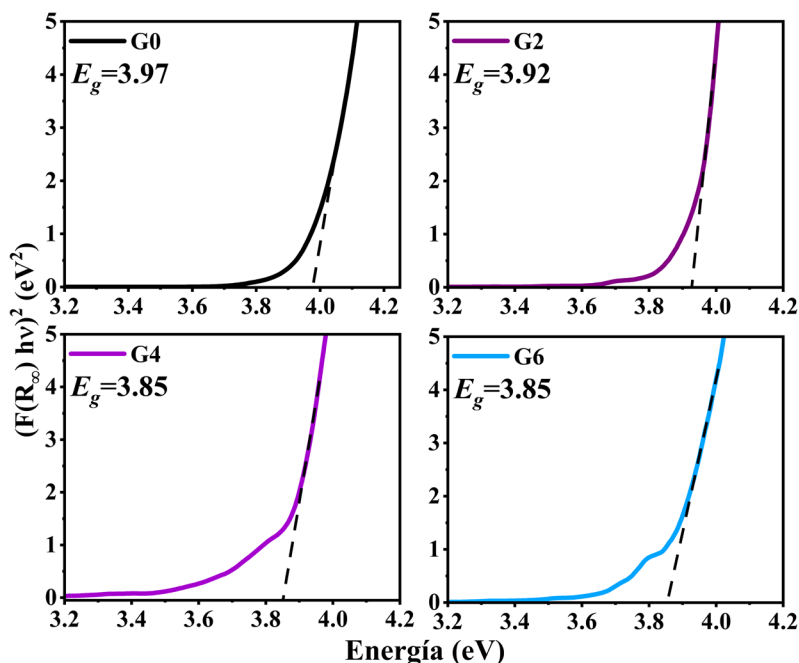


Figura 7-17. E_g de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Con respecto a los espectros de absorción de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B_2O_3 que se presentan en la Figura 7-15b, es posible apreciar que éstos exhiben un fuerte borde de absorción por debajo de 345 nm cuya intensidad disminuye con la reducción de la cantidad de B_2O_3 . Este comportamiento podría atribuirse al incremento del valor de n neto del vidrio debido a la disminución de la cantidad de B_2O_3 ($n = 1.42-1.458$ [155]) y la sustitución por SiO_2 ($n = 1.45-1.55$ [52]). Lo anterior promueve las pérdidas por reflectancia según la fórmula $R = [(1-n_{\text{vidrio}})/(1+n_{\text{vidrio}})]^2$, como consecuencia, se observa una menor absorción en los vidrios con menor contenido de B_2O_3 , tal como lo reportan Nandi y cols. en 2021 [156] y Ceniceros-Orozco en 2022 [7]. Por otra parte, el borde de absorción de energía de los vidrios se desplaza hacia menores longitudes de onda con la reducción de la cantidad de B_2O_3 . Dicho efecto sobre el borde de absorción fue reportado por Kumar y cols. en 2023 [157], donde se analizó la influencia del contenido de B_2O_3 (2, 4 y 6% mol) en vidrios de borosilicato $(64-x)\text{SiO}_2-y\text{B}_2\text{O}_3-16\text{Na}_2\text{O}-12\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{MgO}$. Dichos autores mencionan que con el incremento del contenido de B_2O_3 el borde de absorción se desplaza ligeramente hacia mayores longitudes de onda, véase la Figura 7-19a. Este comportamiento lo asocian a que con el incremento del contenido de B_2O_3 se forma un mayor contenido de ONP. Dicha reducción del borde de absorción está relacionada con la E_g , la cual se explica más adelante.

Por otro lado, los gráficos de E_g óptica de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B_2O_3 se presentan en la Figura 7–18 obteniéndose valores de E_g de 3.85, 3.93, 4.13, 4.13 y 4.23 eV para los vidrios con 18, 12, 8, 4 y 0% mol de B_2O_3 , respectivamente. Se aprecia que con la disminución del contenido de B_2O_3 la E_g aumenta, esto puede atribuirse a que el B_2O_3 presenta una E_g menor que la del SiO_2 , por lo tanto, se aumenta la E_g del vidrio al reducir el contenido de B_2O_3 , así como lo han reportado Ceniceros-Orozco y cols. en 2022 [7]. Aunado a lo anterior, la disminución de B_2O_3 promueve a que haya menor cantidad de OP en la red lo que conduce a la disminución de la parte máxima de la banda de valencia. El comportamiento anterior fue encontrado también por Kumar y cols. en 2023 [157], los gráficos de E_g de dicha investigación se muestran en la Figura 7–19b.

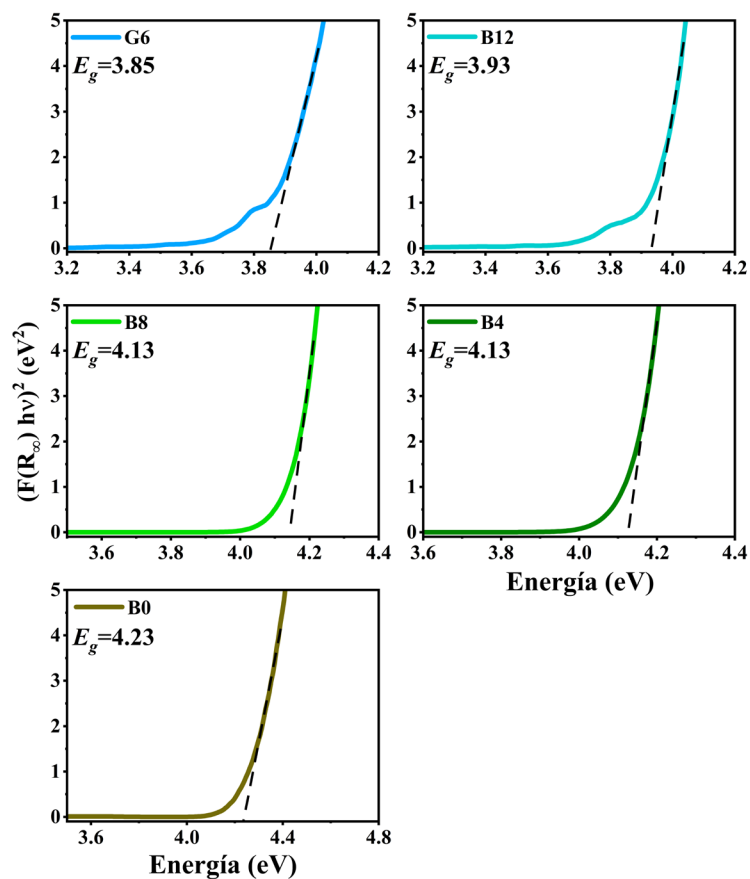


Figura 7–18. E_g óptica de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de B_2O_3 (% mol).

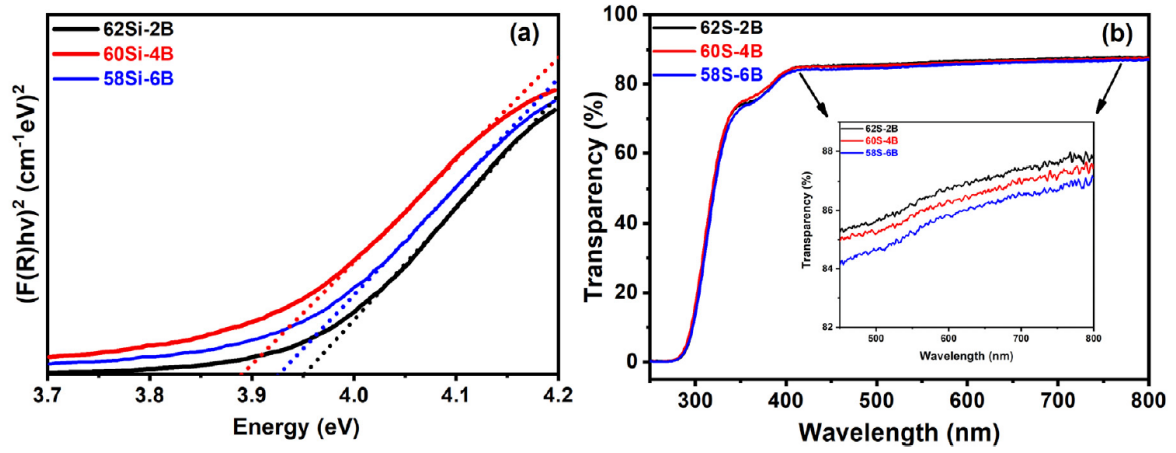


Figura 7-19. Espectro de absorción (a) y E_g (b) con diversos contenidos de B₂O₃ (2, 4 y 6 % mol) reportados por Kumar y cols. en 2022 [158].

Conclusiones de la sección 7.1.1

1. Todos los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 y B_2O_3 presentaron una naturaleza amorfa debido a que se observa el halo característico alrededor de los 30° en 2θ .

2. El Ga_2O_3 en los vidrios de la serie VBFE-1 tuvo un efecto de óxido modificador, debido a que se observaron notables cambios en los grupos funcionales de acuerdo con los resultados de FT-IR.

3. De acuerdo con los resultados de FT-IR y XPS, los vidrios con mayor contenido de B_2O_3 mostraron una alta capacidad para aceptar óxidos modificadores debido a que estos vidrios presentan un mayor contenido de grupos $[\text{BO}_4]^-$, lo que sugiere que en esta matriz sería más apropiado utilizar mayores cantidades de B_2O_3 .

4. Se observó que todos los vidrios de la serie VBFE-1 con variaciones de Ga_2O_3 y B_2O_3 mostraron una alta transparencia en todo el espectro visible, lo cual es benéfico cuando éstos son dopados con un centro luminiscente, ya que asegura que la mayor parte de la luz generada pueda atravesar el material sin sufrir pérdidas significativas. No obstante, se sugiere aumentar el contenido de estos óxidos hasta un 22.5% mol de B_2O_3 para poder observar de manera más efectiva sus efectos en estos vidrios.

7.1.2 Efecto del Tm_2O_3 y Ga_2O_3 en los vidrios del sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Na_2O$

En virtud de lo analizado en la sección anterior, se reformuló la composición de los VBFE-1 para obtener mejores resultados, por lo que se incrementó el contenido de B_2O_3 y se fijó a una cantidad constante (22.5 % mol de B_2O_3). Además, con el fin de analizar los vidrios con la composición base reformulada, se evaluó nuevamente el efecto del contenido del Ga_2O_3 . Además, al vidrio base sin Ga_2O_3 se le adicionaron diversas cantidades de Tm_2O_3 para observar el efecto en las propiedades luminiscentes del vidrio base. La nueva composición base se estableció de la siguiente manera: $(33.5-x)SiO_2-22.5B_2O_3-40CaO-4Na_2O$, donde x puede tener los valores de 0.25, 0.50, 0.75 y 1% mol de Tm_2O_3 , mientras que las variaciones de Ga_2O_3 son de 2.5, 5, 7.5 y 10% mol. La composición y nomenclatura de los vidrios se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición y nomenclatura de los vidrios de borosilicato obtenidos por fusión-enfriamiento con diversos contenidos de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 .

Composición del vidrio (% mol)						Nomenclatura	Serie
SiO_2	B_2O_3	Ga_2O_3	CaO	Na_2O	Tm_2O_3		
33.50	22.50	0	40	4	0	G0	VBFE-2
31	22.50	2.50	40	4	0	G2.5	
28.50	22.50	5	40	4	0	G5	
26	22.50	7.50	40	4	0	G7.5	
23.50	22.50	10	40	4	0	G10	
33.25	22.50	0	40	4	0.25	T0.25	
33	22.50	0	40	4	0.50	T0.50	
32.75	22.50	0	40	4	0.75	T0.75	
32.50	22.50	0	40	4	1	T1	

Difracción de rayos X

Los espectros de DRX de los VBFE-2 con Ga_2O_3 se presentan en la Figura 7–20. En estos patrones se observa que exhiben el halo amorfo característico ubicado alrededor de los 30° en 2θ correspondiente a los tetraedros de SiO_2 y otro de menor intensidad ubicado entre 38 y 50° en 2θ que pertenece a los grupos borato. Además, en estos patrones se observa que a medida que se añade Ga_2O_3 el halo que se relaciona con los grupos borato disminuye en intensidad y se mueve hacia mayores grados en 2θ . Este comportamiento ha sido reportado por Lakshminarayana y cols. en 2020 [159], donde mencionan que a medida que se aumenta el porcentaje o el tamaño del radio iónico del óxido modificador, el halo entre 38 y 60° en 2θ disminuye en intensidad y se desfasa hacia ángulos superiores, tal como se muestra en la Figura 7–21. Esta influencia la refieren a la transformación de los grupos $[BO_3]$ a $[BO_4]^-$ debido al

aumento del espacio interplanar de la estructura vítrea, ya que el espacio interplanar de la coordinación cuatro es más grande en comparación con la coordinación tres.

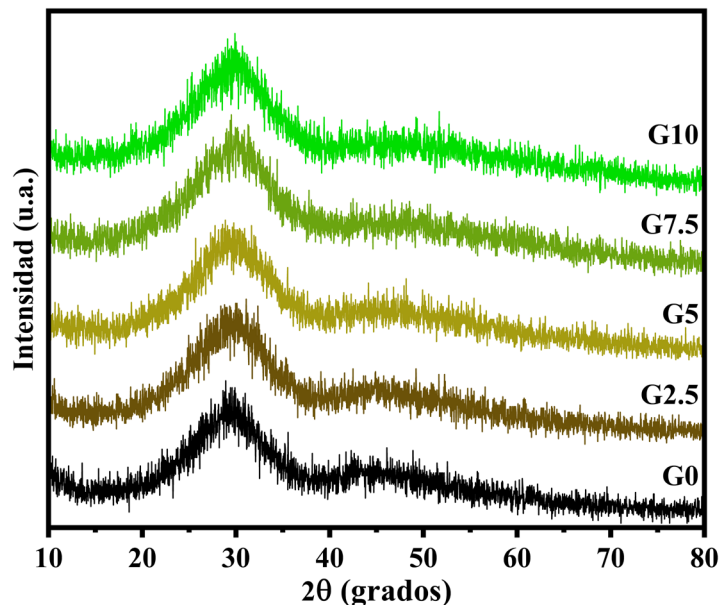


Figura 7–20. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga₂O₃ (% mol).

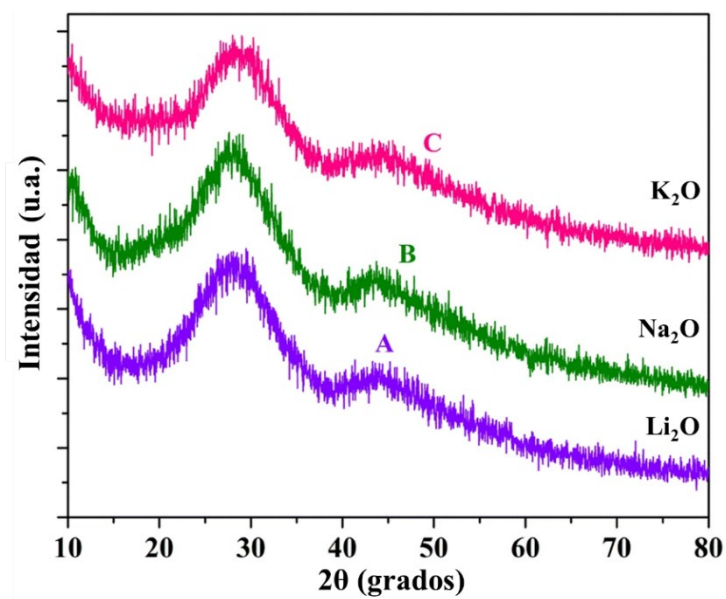


Figura 7–21. Patrones de DRX de vidrios con diversos óxidos modificadores, Li₂O (A), Na₂O (B) y K₂O (C) reportados por Lakshminarayana y cols. en 2020 [159].

Los patrones de DRX de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Tm₂O₃ se presentan en la Figura 7–22. En estos patrones todos los vidrios exhiben el halo

amorfo característico ubicado alrededor de los 30° en 2θ correspondiente a los tetraedros de SiO_2 y otro halo de menor intensidad entre los 38 y 50° en 2θ . Se puede observar que cuando se incorpora Tm_2O_3 el primer halo disminuye en intensidad. Lo anterior se atribuye a que el Tm_2O_3 dentro de la red vítrea rompe los enlaces Si-O-Si de los enlaces Q^4 favoreciendo la formación de los enlaces Si-O-Tm con ONP, como resultado el halo amorfo sufre un ensanchamiento, tal como se ha reportado en vidrios de borosilicato dopados con Sm^{3+} y vidrios de silicato dopados con Dy^{3+} estudiados por Ceniceros-Orozco y cols. en 2022 [7] y López-Herrera y cols. en 2022 [140], respectivamente. Con el objetivo de corroborar los efectos del Ga_2O_3 y Tm_2O_3 sobre la estructura vítrea se realizó un análisis de FT-IR.

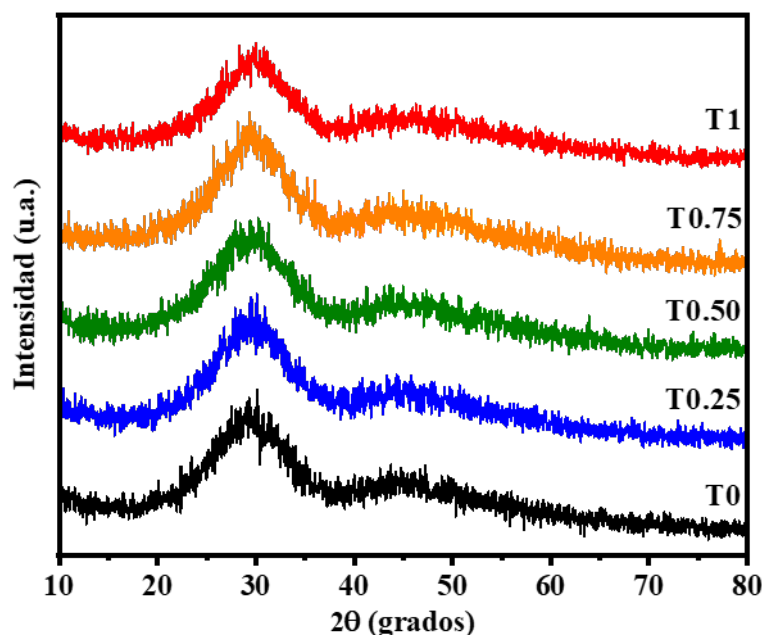


Figura 7–22. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-1 con diversos contenidos de Ga_2O_3 se muestran en la Figura 7–23. En todos los espectros se observan bandas bien definidas y muy similares en número de onda. Los detalles de las bandas identificadas se enlistan en la Tabla 9. La influencia que tiene el Ga_2O_3 sobre la estructura vítrea es similar a la encontrada en los VBFE-1 de la sección anterior, dado que con la incorporación de Ga_2O_3 ocurre un desplazamiento hacia menores números de onda y una disminución en la intensidad de las bandas vibracionales centradas a 1389 y 1195 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los

grupos $[\text{BO}_3]$, tal como fue explicado en la sección anterior. Además, se observan incrementos en la amplitud y en la intensidad de las bandas centradas a 920 , 840 y 710 cm^{-1} , las cuales corresponden a las bandas de los enlaces Q^1 y $[\text{BO}_4]^-$, enlaces Q^0 y los enlaces Si-O y $[\text{BO}_3]$, respectivamente. El incremento de la intensidad en las primeras tres bandas se atribuye a dos efectos: el primero a la despolimerización de la red vítrea por la transformación de los enlaces Q^3 y Q^2 en enlaces Q^1 y Q^0 formando enlaces Si-O-M con ONP, la segunda es la transformación de los grupos $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]^-$, dado que el Ga_2O_3 incorpora una mayor cantidad de oxígenos, dicho comportamiento provoca que los grupos $[\text{BO}_3]$ cambien a forma tetraédrica $[\text{BO}_4]^-$, lo anterior para poder satisfacer la demanda de ONP que aporta este óxido modificador. Estos cambios podrían promover la formación de enlaces B-O-Ga con un ONP, como fue informado por Yazdi y cols. en 2016 [133]. También se observa un incremento en la intensidad de la banda a 649 cm^{-1} que corresponde a los $[\text{GaO}_6]^-$ debido principalmente a la incorporación de Ga_2O_3 . Cabe señalar, que estas bandas no se observaron en los VBFE-1 con Ga_2O_3 descritos en la sección anterior, debido principalmente al bajo contenido de este óxido en esos vidrios (2, 4 y 6% mol).

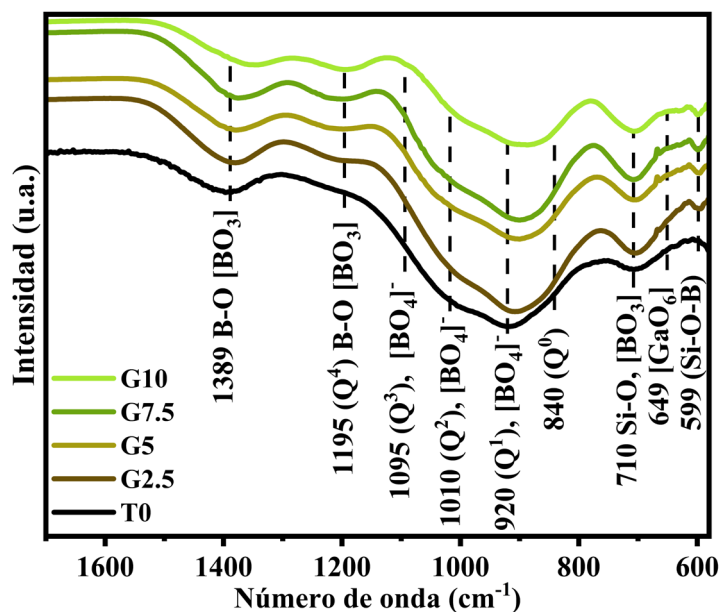


Figura 7-23. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Tabla 9. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga₂O₃.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionales	Ref.
<599	Deformación de enlaces Si–O y vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B.	[137]
649	Vibraciones de flexión de unidades [GaO ₆] ⁻ .	[9,135]
710	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O y enlaces B–O de unidades [BO ₃]	[6,101,139]
840	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ⁰).	[7,137,139]
910	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ¹), enlaces B–O de unidades [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1010	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ²) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1095	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ³) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1195	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ⁴).	[7]
1389	Vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades [BO ₃].	[6,70,101]

Por otra parte, en la Figura 7–24 se muestran los espectros de FT-IR de los VBFE-2 con diversos contenidos de Tm₂O₃. En general los espectros muestran bandas similares, donde la banda de absorción a 910 cm⁻¹ es la más intensa. Los detalles de las bandas identificadas en los espectros de FT-IR se muestran en la Tabla 9. Cuando se incrementa el contenido de Tm₂O₃ se puede apreciar que hay una disminución en la intensidad de las bandas centradas a 910, 702 y 550 cm⁻¹ pertenecientes a los grupos [BO₄]⁻ y a los *Q*¹, grupos [BO₃] y a los enlaces Si–O–B. Al mismo tiempo, ocurre un aumento en la intensidad de las bandas centradas a 1200 y 1387 cm⁻¹. Dichos efectos son similares a los resultados de los vidrios de la serie VBFE-2 con Ga₂O₃ explicados en la sección anterior. En este caso, el Tm₂O₃ añade una mayor cantidad de oxígenos a la estructura vítrea por lo que los grupos [BO₄]⁻ se ven forzados a romper el enlace adicional. Este comportamiento conduce a la formación de enlaces B–O–Tm que están unidos a grupos [BO₃], en otras palabras, ocurre la anomalía bórica de forma inversa. Un estudio similar de vidrios de borato (50-xB₂O₃-10BaO-10MgO-10Li₂O-10Na₂O-10LiF-xTm₂O₃) ha sido reportado por Monisha y cols. en 2021 [160]. Dichos autores encontraron que con la adición de Tm₂O₃ (0.25-1.5% mol) una cantidad de grupos [BO₃] se transforma a [BO₄]⁻, los espectros de éstos se muestran en la Figura 7–25. En resumen, se observa que los VBFE-2 con Ga₂O₃ y Tm₂O₃ exhiben un carácter modificador, lo cual genera modificaciones en las propiedades ópticas que se detallan en la sección siguiente.

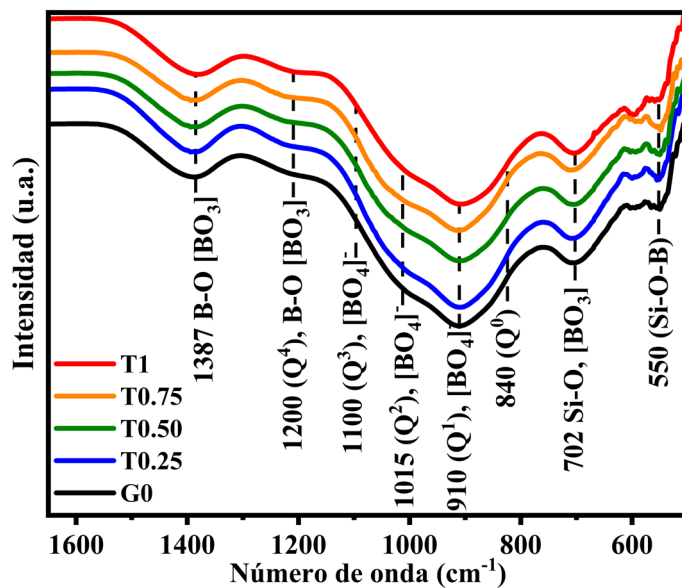


Figura 7–24. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

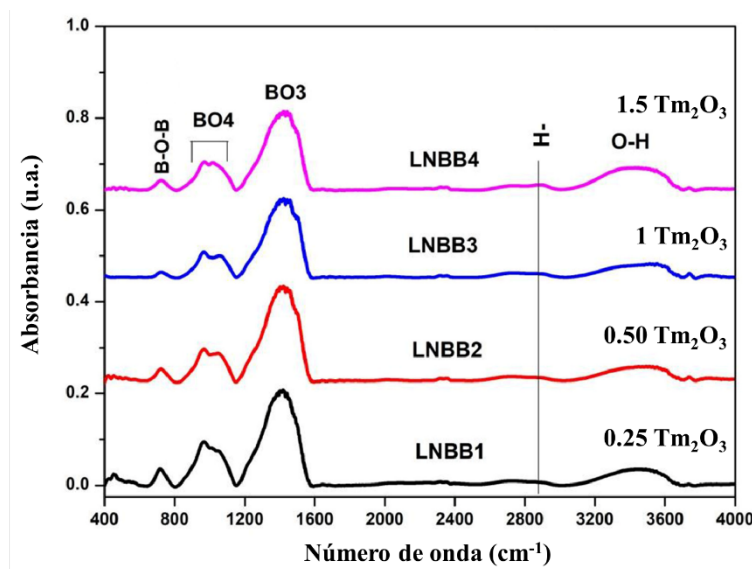


Figura 7–25. Espectros de FT-IR de vidrios de boratos con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol) reportados por Monisha y cols. en 2021 [160].

Espectroscopia de UV-Visible

Los espectros de absorción óptica mediante la función de Kubelka-Munk de los VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 se presentan en la Figura 7–26. En estos espectros, cerca de los 352 nm, se observa un fuerte borde de absorción, el cual se desplaza hacia mayores

longitudes de onda a medida que se agrega Ga_2O_3 hasta 5% mol. Posteriormente, al incrementar más el contenido de este óxido (7.5 y 10% mol) ocurre un desplazamiento hacia menores longitudes de onda. El comportamiento de los vidrios con bajo contenido de Ga_2O_3 (0, 2.5 y 5% mol) se puede explicar de la misma forma que se hizo en los VBF-1 con adiciones de Ga_2O_3 de la sección anterior. Dicha explicación menciona que el Ga_2O_3 proporciona una mayor cantidad de ONP a la red haciendo que el borde de absorción se mueva hacia longitudes de onda más grande, lo anterior debido a que causa alteraciones en el entorno químico del vidrio. Por otra parte, los resultados de los vidrios con alto contenido de Ga_2O_3 se deben principalmente a que el Ga_2O_3 presenta una mayor E_g en comparación de la SiO_2 , lo que promueve a que el borde de absorción se desplace hacia menores longitudes de onda, en otras palabras, se necesita mayor energía para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción en ese material, lo que resulta en que el material absorba la luz a longitudes de onda más cortas (mayor energía) [114].

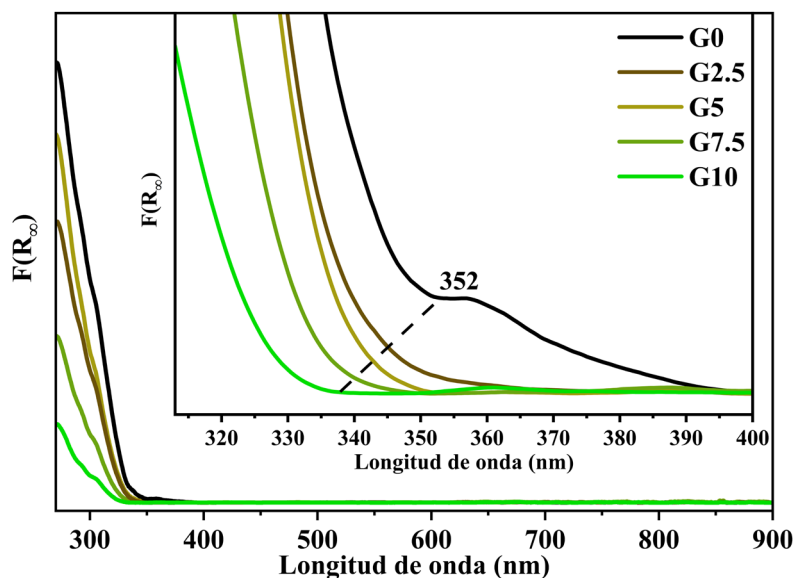


Figura 7–26. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) de VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Con respecto a las E_g de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 , éstas se muestran en la Figura 7–27. Los valores de E_g obtenidos fueron los siguientes: 3.92, 3.84, 3.83, 3.86 y 3.86 eV, que corresponden a los vidrios 0, 2.5, 5, 7.5 y 10% mol de Ga_2O_3 , respectivamente. En estos espectros se pueden observar dos comportamientos: el primero indica que la E_g disminuye con las adiciones de 2.5 y 5% mol de Ga_2O_3 , mientras que

en el segundo la E_g aumenta con adiciones del 7.5 y 10% mol. El primer efecto está ligado al efecto de óxido modificador que tiene el Ga_2O_3 , promoviendo que aumente la parte superior de la banda de valencia, como resultado la E_g disminuye. Por el contrario, el segundo caso es debido a que la E_g del Ga_2O_3 es mayor en comparación con la del SiO_2 , tal como se explicó con el borde de absorción de estos vidrios.

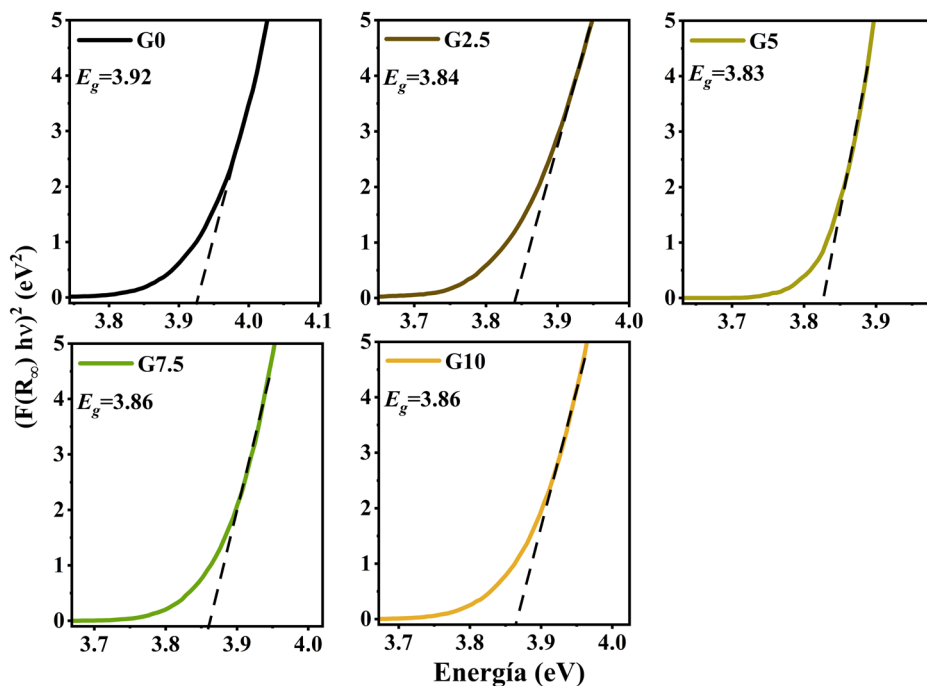


Figura 7-27. E_g de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Por otra parte, en la Figura 7-28 se muestran los espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk de los VBFE-2 con Tm_2O_3 . Los espectros de absorción muestran cinco picos a 356, 467, 657, 682 y 790 nm relacionados con las transiciones electrónicas del estado basal $^3\text{H}_6$ a los estados excitados $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ y $^3\text{H}_4$ del Tm^{3+} , respectivamente [122,161]. Dichos picos incrementan en intensidad cuando se añade Tm_2O_3 . En lo que respecta al borde de absorción situado por debajo de los 330 nm, se observan tres comportamientos distintos a medida que se añade Tm_2O_3 : (1) primero disminuye con 0.25% mol de Tm_2O_3 , (2) aumenta con las adiciones de 0.50 y 0.75% mol, y (3) vuelve a disminuir con 1% mol. Este complejo efecto se puede explicar de la siguiente manera: (1) con la adición de 0.25% mol de Tm_2O_3 el n efectivo aumenta debido a la prevalencia del alto peso molecular del Tm_2O_3 (385.866 g/mol), como consecuencia se promueven las pérdidas por reflectancia de acuerdo con la fórmula $R = [(1 - n_{\text{vidrio}}) / (1 + n_{\text{vidrio}})]^2$ y, como resultado de esto, se observa una

menor absorción en el borde de absorción. Resultados similares fueron reportados por Vani y cols. en 2021 [117], donde estudiaron el efecto del Tm (0-2% mol) en vidrios de telurio ($60\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO}\text{-}16\text{-}x\text{BaCO}_3\text{-}4\text{BaF}_2\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$). En dicho estudio encontraron que al agregar Tm_2O_3 la reflectancia del borde de absorción aumenta, en consecuencia, la absorbancia del borde de absorción disminuye, como se muestran en la Figura 7-29a; (2) el aumento de la absorción con 0.50 y 0.75% mol de Tm_2O_3 podría atribuirse al efecto del óxido modificador de este óxido, ya que éste proporciona una mayor cantidad de ONP haciendo que se expanda la red vítrea y aumente el volumen molar del vidrio, como resultado, hay una disminución del n neto del vidrio y menores pérdidas por reflectancia, (3) finalmente, con 1% mol de Tm_2O_3 , lo más probable es que haya una competencia entre los dos primeros efectos descritos, es decir, que haya una disminución del borde debido al efecto del alto peso molecular y un aumento del borde a causa del efecto del óxido modificador del Tm_2O_3 . Como se puede observar en el gráfico, se puede concluir que el peso molecular es el que tiene mayor influencia en este vidrio.

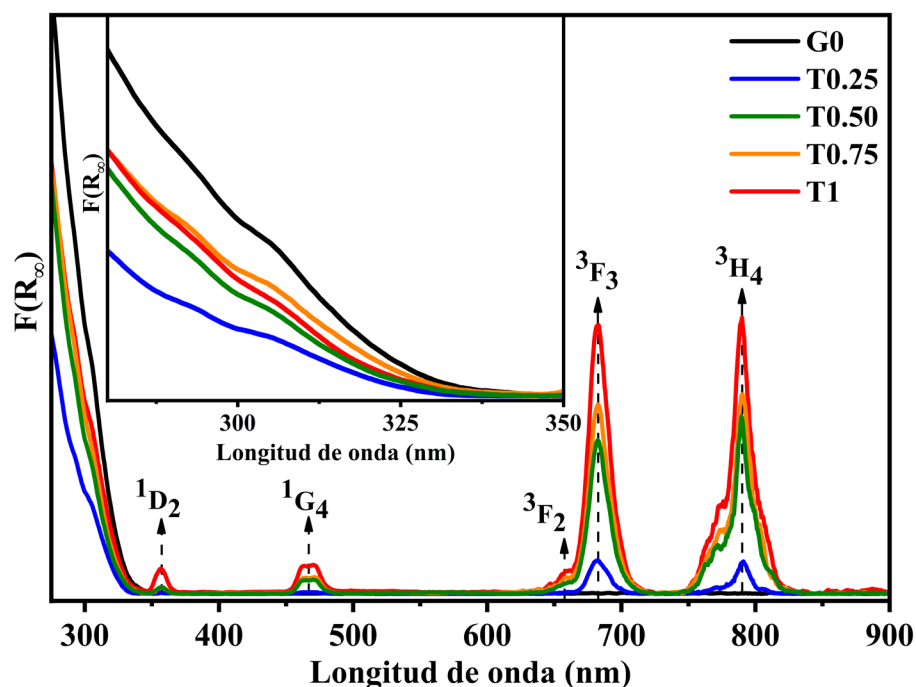


Figura 7-28. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Adicionalmente, las E_g de los vidrios de la serie VBFE-2 con Tm_2O_3 se presentan en la Figura 7-30. Los valores obtenidos de E_g de estos vidrios son: 3.92, 3.84, 3.83, 3.79 y 3.81 eV para los vidrios con 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1% mol de Tm_2O_3 , respectivamente. Se puede apreciar

que la E_g disminuye con las adiciones de Tm_2O_3 hasta 0.75% mol, debido a que este óxido aporta una mayor cantidad de ONP haciendo que la posición máxima de la banda de valencia se desplace hacia la banda de conducción, en consecuencia, la E_g se ve disminuida, tal como lo reportan López-Herrera y cols. en 2022 [140]. En cambio, con el contenido de 1% mol de Tm_2O_3 la E_g aumenta ligeramente, este efecto está estrechamente relacionado con la disminución del borde de absorción y podría deberse a la transformación de los grupos $[BO_4]^-$ a $[BO_3]$ [7]. Resultados similares fueron reportados por Abouhaswa y cols. en 2018 [162], quienes analizaron la influencia del contenido de SnO_2 en vidrios de borato ($35Li_2O-10ZnO-55-xB_2O_3-xSnO_2$) sobre las propiedades ópticas, cuyos hallazgos revelaron que la relación de la cantidad de los grupos borato influye directamente con la E_g del material. Lo anterior lo atribuyeron a que el dopante puede crear tensiones en la red, modificar la coordinación o la separación entre los átomos disminuyendo el máximo de la banda de valencia, como resultado ocurre un aumento de la E_g . Los gráficos de E_g respecto a la relación con el contenido de SnO_2 que reportaron se muestran en la Figura 7–29b.

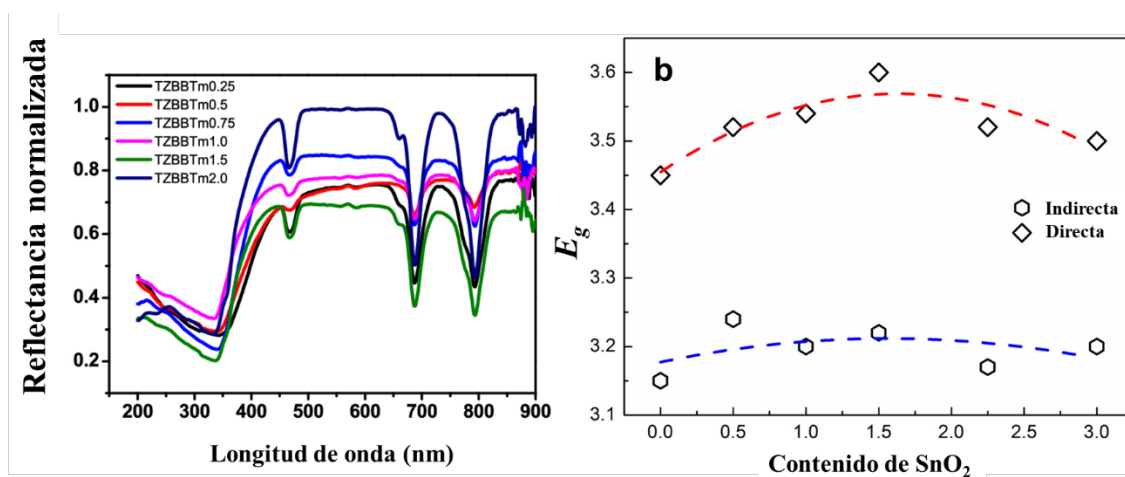


Figura 7–29. Espectro de reflectancia UV-vis de vidrios de telurio con diversos contenidos de Tm_2O_3 (a) y gráfico de relación de E_g de los vidrios de borato respecto al contenido de SnO_2 (b), reportados por Vani y cols. en 2021 [117] y por Abouhaswa y cols. en 2018 [162], respectivamente.

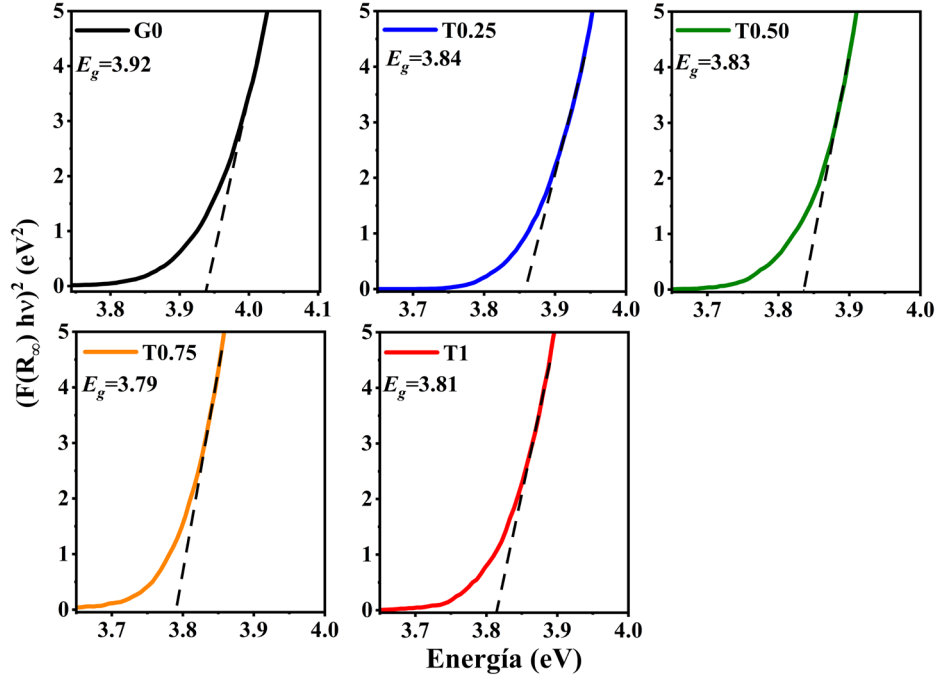


Figura 7–30. Comportamiento de E_g de los vidrios de la serie VBFE-2 en función del contenido de Tm_2O_3 (% mol).

Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los VBFE-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 en el rango del espectro visible (410-800 nm) bajo una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 nm se muestran en la Figura 7–31. Se aprecia que estos espectros exhiben 2 picos bien definidos centrados a 457 y 480 nm, éstos corresponden al Tm^{3+} que presenta las transiciones $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ y $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente. El pico más intenso corresponde a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ que tiene una emisión de color azul característica de materiales dopados con Tm^{3+} bajo una excitación cercana al UV, tal como se muestra en las imágenes insertadas en la Figura 7–31. De manera general, se observó que hay una disminución en la intensidad en los picos de luminiscencia a medida que se incrementa la cantidad de Tm_2O_3 , siendo el pico máximo en el vidrio con 0.25% mol. Este comportamiento se debe principalmente al alto contenido de Tm_2O_3 , el cual reduce la distancia internuclear entre iones Tm^{3+} adyacentes aumentando las interacciones entre ellos. En consecuencia, para cantidades superiores al 0.25% mol, la energía absorbida se pierde a través de relajaciones cruzadas en lugar de emitirse. Este fenómeno se conoce como evanescencia de los iones de tierras raras, como lo han reportado Ceniceros y cols. en 2022 [7]. Resultados similares fueron reportados por Monisha y cols. en 2021 [160] en vidrios de borato ($50-xB_2O_3-10BaO-10MgO-10Li_2O-10Na_2O-10LiF-xTm_2O_3$) dopados con

diversas cantidades de Tm_2O_3 (0-1.5% mol). El estudio de PL de estos vidrios de borato fue registrado con una excitación de 454 nm y presentaron los mismos picos correspondientes a las transiciones de Tm^{3+} , tal como se muestra en la Figura 7–32. Se informó que la intensidad de la emisión aumenta con el contenido de Tm_2O_3 hasta 0.50 % mol, mientras que la intensidad disminuye para contenidos más altos debido a la evanescencia por la concentración. Dichos autores mencionaron que esta conducta podría deberse a la transferencia de energía dentro de los iones donantes y aceptores de Tm, en otras palabras, relajaciones cruzadas del ion Tm. Conviene destacar que los resultados publicados por Monisha y cols. en 2021 [160] y los obtenidos en este trabajo son muy parecidos pero, debido a que la matriz huésped es distinta, ocurren dos claras diferencias, la primera es el ligero desplazamiento de las ubicaciones de los picos de las transiciones del Tm^{3+} , 457 y 480 nm para esta investigación, mientras que para las reportadas por Monshi y cols. fueron de 454 y 478 nm. El otro punto importante es la concentración a la cual la intensidad de PL es máxima, 0.50% mol para lo reportado en la literatura y 0.25% mol en esta investigación, respectivamente. Por lo tanto, se puede concluir que la composición química del vidrio que hospeda el elemento de tierra rara influye directamente en las propiedades luminiscentes.

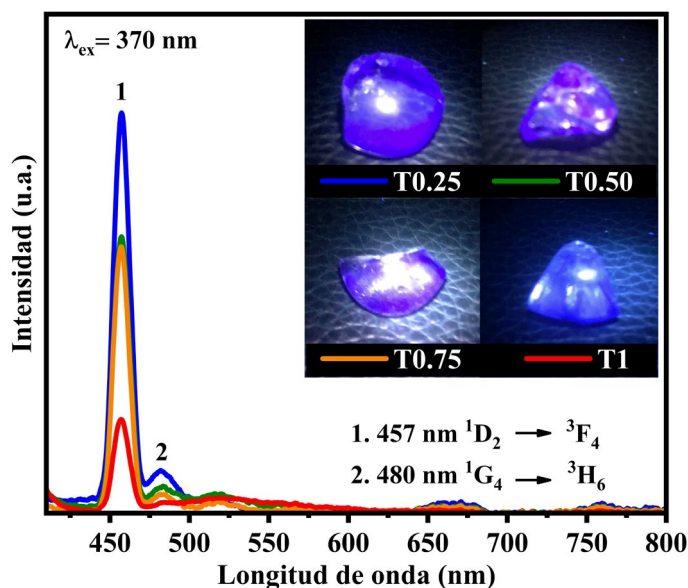


Figura 7–31. Espectros de PL de los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol). Las imágenes insertadas muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz azul bajo luz n-UV de 370 nm.

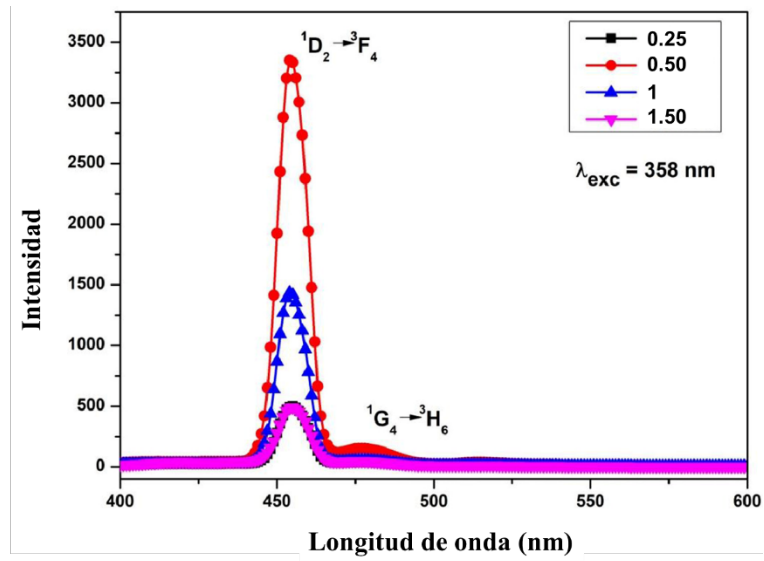


Figura 7–32. Espectros de PL de vidrios de borato dopados con Tm_2O_3 (% mol) reportados por Monisha y cols. en 2021 [160].

Conclusiones de la sección 7.1.2

En virtud de los resultados obtenidos de los VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 , se puede concluir lo siguiente:

1. Los vidrios exhibieron naturaleza amorfa debido a que los patrones de DRX de estos vidrios presentaron el halo amorfo característico a los 30° en 2θ .
2. El Ga_2O_3 y Tm_2O_3 incorporados en la matriz vítrea mostraron un comportamiento de óxidos modificadores, lo anterior debido a que en los espectros de FT-IR de estos vidrios se presentaron bandas correspondientes a los enlaces de Si-O-Ga, Si-O-Tm, B-O-Ga y B-O-Tm, los cuales están enlazados con ONP y son los encargados de abrir la red vítrea.
3. Todos los vidrios presentaron alta transparencia en la región visible, además, los vidrios con Tm_2O_3 presentaron las transiciones electrónicas características del ion Tm^{3+} .
4. Los vidrios de la serie VBFE-2 con diversos contenidos de Ga_2O_3 y Tm_2O_3 presentaron una E_g alrededor de 3.86 eV, lo que significa que pueden ser excitados por una radiación electromagnética de longitud de onda de 321 nm o mayor.
5. Mediante el análisis de PL se observó que los vidrios dopados con Tm_2O_3 mostraron dos picos bien definidos centrados a 480 y 557 nm que corresponden a las transiciones de Tm^{3+} ; como resultado, estos vidrios bajo una fuente de excitación de luz UV de 370 nm emitieron luz azul.

7.2 Vidrios obtenidos por sol-gel

Los vidrios de borosilicato sintetizados mediante sol-gel (VBSG) con diversos contenidos de B_2O_3 , Tm_2O_3 , CaO y Ga_2O_3 se presentan a continuación. Para comenzar se describirán los resultados del análisis del efecto del contenido del B_2O_3 , además se incluyen los efectos de la temperatura de secado y tratamiento térmico de dichos vidrios. Posteriormente se describe el efecto del contenido de Tm_2O_3 , CaO y Ga_2O_3 , en orden sucesivo. La composición, las variables evaluadas y la nomenclatura se enlistan en la Tabla 10.

Tabla 10. Composición, condiciones evaluadas y nomenclatura de los VBSG.

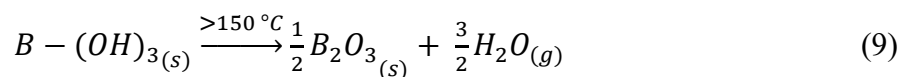
Composición del vidrio (% mol)					Condiciones (°c)		Nomenclatura	Serie
SiO ₂	B ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	CaO	Tm ₂ O ₃	T _S	T _T		
86	14	0	0	0	TA	450	ATA	
86	14	0	0	0	TA	500		
86	14	0	0	0	TA	550		
86	14	0	0	0	50	450	A50	
86	14	0	0	0	50	500		
86	14	0	0	0	50	550		
77.50	22.50	0	0	0	TA	450	BTA	VBSG-1
77.50	22.50	0	0	0	TA	500		
77.50	22.50	0	0	0	TA	550		
77.50	22.50	0	0	0	50	450	B50	
77.50	22.50	0	0	0	50	500		
77.50	22.50	0	0	0	50	550		
85.90	14	0	0	0.10	TA	450	T0.10	
85.75	14	0	0	0.25	TA	450	T0.25	
85.50	14	0	0	0.50	TA	450	T0.50	VBSG-2
85.25	14	0	0	0.75	TA	450	T0.75	
85	14	0	0	1	TA	450	T1	
80.25	14	0	5	0.75	TA	450	C5	
75.25	14	0	10	0.75	TA	450	C10	VBSG-3
70.25	14	0	15	0.75	TA	450	C15	
77.75	14	2.50	5	0.75	TA	450	G2.5	
75.25	14	5	5	0.75	TA	450	G5	VBSG-4
72.75	14	7.50	5	0.75	TA	450	G7.5	
70.25	14	10	5	0.75	TA	450	G10	

T_S= Temperatura de secado, T_T=Temperatura de tratamiento térmico y TA=Temperatura ambiente.

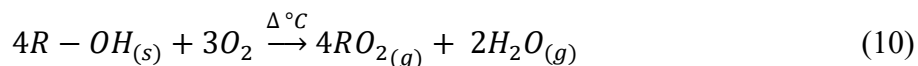
7.2.1. Efecto del contenido de B₂O₃, temperatura de secado y de tratamiento térmico en vidrios basados en el sistema SiO₂–B₂O₃.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Con el objetivo de inferir sobre las propiedades térmicas de los vidrios de borosilicato sintetizados mediante sol-gel y poder seleccionar la composición de vidrio más adecuada se realizó un análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG). Las curvas de ATD y TGA de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 y 22.5% mol de B₂O₃ sin tratamiento térmico secados a temperatura ambiente (TA) o 50 °C se presentan en la Figura 7–33 . Las curvas azules muestran las pérdidas en peso (%), mientras que las curvas rojas muestran los eventos exotérmicos y endotérmicos por flujo de calor (mW). Este análisis se realizó desde TA hasta 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, excepto en el rango de 400 a 600 °C que la rampa donde la rampa fue a 2 °C min, utilizando una atmósfera de nitrógeno. En la Figura 7–33a se muestran las curvas ATD y ATG de los vidrios con 14% mol de B₂O₃ secados a TA (ATA) y a 50 °C (A50), se observa una pérdida en peso a 119 °C, con cantidades de 17 y 21% en peso, que corresponden a los materiales ATA y A50, respectivamente. Esta pérdida se atribuyó al inicio de la evaporación del etanol (EtOH) y al agua remanente en estos vidrios, siendo corroborado con el evento endotérmico a 84 °C en la curva de ATD, como lo han descrito Suneel y cols. en 2019 [163]. Por otro lado, en el rango de temperatura de 119 a 371 °C se observa una ligera pérdida en peso del 1% que se atribuye a la descomposición de la materia orgánica, aquí mismo se observan eventos exotérmicos a 326 y 371 °C que corresponden a las muestras ATA y A50, respectivamente. Estos eventos pudieron deberse a la formación de la fase de B₂O₃ debido a la deshidratación de grupos de B–(OH)₃ que no se lograron incorporar a la red polimérica del gel durante la síntesis; este proceso se describe mediante la Ecuación 9 [164].



Luego de este evento, en el rango de 400 a 600 °C, se observa una pérdida en peso de 2 % aproximadamente, la cual se atribuye a la descomposición del material orgánico remanente proveniente de los precursores, tal como lo reportan Bansal y cols. en 2021 [165]. Este proceso se describe mediante la Ecuación 10.



El evento exotérmico a 400 °C, donde se observa un incremento en el flujo de calor, se debe a la desaceleración de la rampa de calentamiento de 10 a 2 °C/min. Por otra parte, el evento exotérmico a 890 °C podría estar relacionado con la temperatura de cristalización del vidrio, desafortunadamente la temperatura de transición vítrea no se logró observar en este análisis.

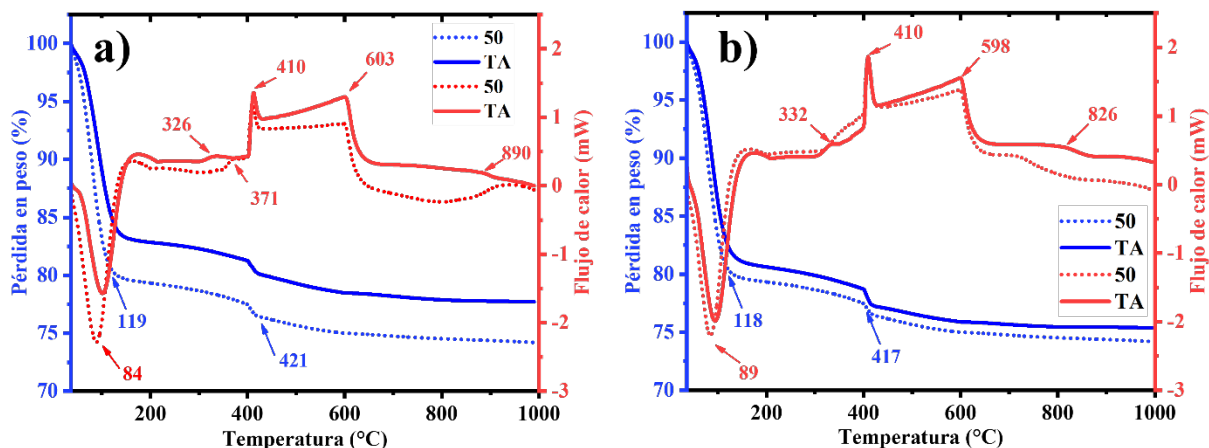


Figura 7–33. Curvas de ATG y ATD de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 (a) y 22.5 (b) % mol de B_2O_3 , secados durante la síntesis a TA (línea continua) y 50 °C (línea punteada).

En la Figura 7–33b se muestran las curvas del ATD y TGA de los vidrios con 22.5% mol de B_2O_3 secados a TA (BTA) y a 50 °C (B50). Se observa una pérdida en peso a 118 °C, con cantidades de 20 y 21% en peso, que corresponden a las muestras BTA y B50, respectivamente. Lo anterior se atribuye al mismo proceso de evaporación de EtOH y agua remanente, explicado anteriormente en los vidrios con 14% mol de B_2O_3 . Cabe mencionar que se observa una mayor pérdida en peso en las muestras A50 y B50, este comportamiento se explicará con detalle más adelante. Así mismo, en estas curvas de ATG se observa una pérdida en peso del 1% entre 332 y 410 °C, atribuida a la deshidratación de grupos $B-(OH)_3$ que se corrobora con el incremento del flujo de calor a estas temperaturas (Ecuación 9) [164]. Por otra parte, entre 410 y 598 °C se observa una ligera pérdida en peso del 1%, la cual es atribuida a la descomposición del material orgánico, tal como se explicó en los vidrios de composición A [165]. Finalmente, el evento exotérmico a 826 °C podría estar relacionado con la temperatura de cristalización del vidrio, desafortunadamente la temperatura de transición vítrea (T_g) no se logró observar en este análisis, debido a que no se observan los picos bien definidos de la

temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m), tal como se menciona en la literatura de los vidrios de borosilicato dopados con MnO, véase la Figura 7–34. Debido a lo anterior, se analizó su naturaleza cristalina y su estructura molecular mediante DRX y FT-IR, respectivamente; dichos resultados se describen a continuación.

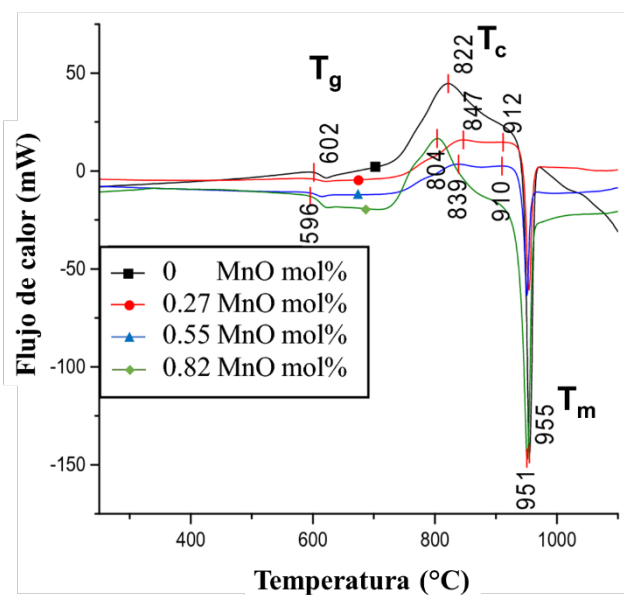


Figura 7–34. Curvas de DSC de vidrios de borosilicato dopados con diversos contenidos de MnO (% mol) reportadas por Vander Stouw y cols. en 2020 [166].

Difracción de rayos X

Los efectos del contenido de B_2O_3 y la temperatura de secado sobre las propiedades cristalinas de los vidrios de la serie VBSG-1 se presentan a continuación. En la Figura 7–35 se muestran los patrones de DRX de vidrios con 14 (A) y 22.5 (B) % mol de B_2O_3 secados a TA y a 50 °C. Se puede observar que todos los patrones presentan el halo amorfo característico ubicado alrededor de los 23° en 2θ , como lo reportan Fayad y cols. en 2018 [167]. Este halo amorfo se atribuye a la presencia de tetraedros $[SiO_4]$ que presentan un arreglo interatómico periódico de corto alcance, como resultado de esta configuración, se generan diversas difracciones en un amplio rango ($15\text{--}30^\circ$ aprox.). Estos resultados son ampliamente reportados en la literatura, por ejemplo, Damian-Buda y cols. en 2022 [168] mostraron patrones de DRX de vidrios de borosilicato dopados con zinc y magnesio ($SiO_2\text{--}B_2O_3\text{--}CaO\text{--}MgO\text{--}ZnO$)

sintetizados por sol-gel, los resultados demostrados por dichos autores son similares a los reportados en esta tesis, véase la Figura 7–36.

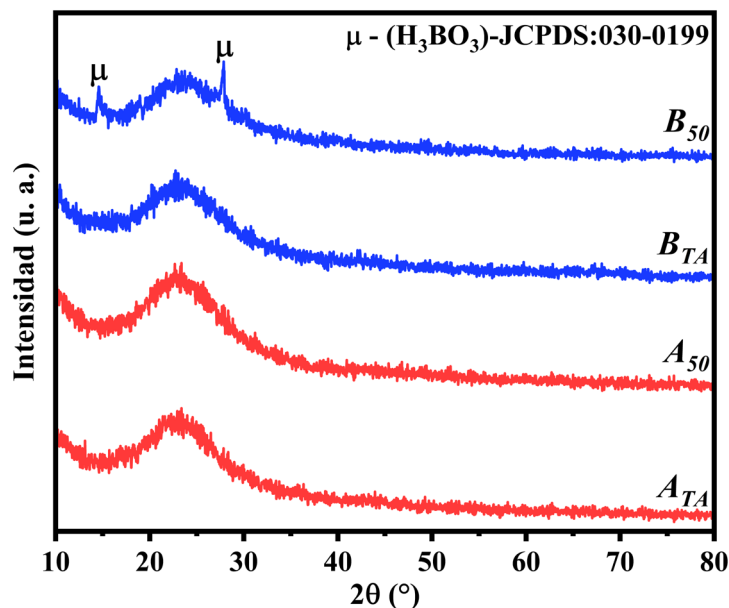
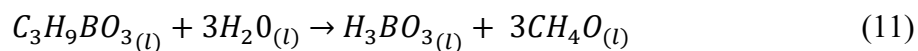


Figura 7–35. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 y 22.5% mol de B_2O_3 .

Cabe enfatizar que el patrón del material B50 no es totalmente amorfo, debido a que presenta reflexiones que podrían corresponder a la fase de ácido bórico (H_3BO_3 JCPDS:030-0199), con planos (0 1 0) y (0 0 2), ubicados a 14.62 y 27.62 grados en 2θ . Lo anterior se puede atribuir a que, durante la síntesis, cierta cantidad de boro proveniente del precursor de boro (trimetil borato, $C_3H_9BO_3$) no se logra incorporar en la red polimérica, lo anterior promovió la formación de H_3BO_3 en los vidrios de composición B50. Dicho efecto ha sido reportado por Jeffrey en 2018 [169] y Ozekmekci y cols. en 2020 [170], dado que el $C_3H_9BO_3$ en condiciones normales de presión y temperatura en un entorno acuoso o húmedo reacciona para formar metanol y ácido bórico, de acuerdo con la Ecuación 11:



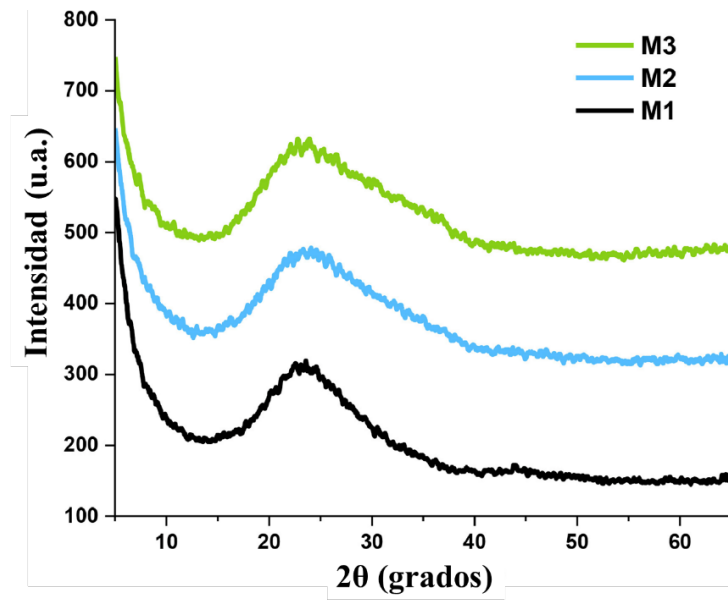


Figura 7–36. Patrones de DRX de vidrios de borosilicato con zinc y magnesio sintetizados por sol-gel reportados por Damian-Buda y cols. en 2022 [168].

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

A continuación, se exponen los resultados de FT-IR referentes a la influencia del contenido de B₂O₃ en la estructura de los vidrios. La Figura 7-37 muestra los espectros de FT-IR de transmitancia de vidrios con 14 (A) y 22.5 (B) % mol con temperatura de secado a TA y 50°C, ambos sin tratamiento térmico. La Tabla 11 presenta la asignación de las bandas encontradas en los espectros de FT-IR de estos vidrios.

Tabla 11. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de borosilicato.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionales	Ref.
<466	Deformación de enlaces Si-O	[137]
658-530	Vibraciones de flexión de los enlaces Si-O-B y B-O-B.	[137,138]
780	Vibraciones de flexión de enlaces Si-O, vibraciones de flexión de unidades [BO ₃].	[6,139]
925	Estiramiento de enlaces Si-O-Si de [SiO ₄] (Q ¹), enlaces B-O de unidades [BO ₃] y [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,137,139]
1050	Vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-Si- de [SiO ₄] (Q ²) y enlaces B-O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1136	Vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-Si- de [SiO ₄] (Q ³) y enlaces B-O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1196	Vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-Si- de [SiO ₄] (Q ⁴) y enlaces B-O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1392	Vibración de estiramiento simétrica de B-O-B en unidades [BO ₃].	[7]
1640	Vibración fundamental de los enlaces B-OH.	[6]
2910-2980	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H	[171]
3205	Vibración de enlaces O-H.	[6]

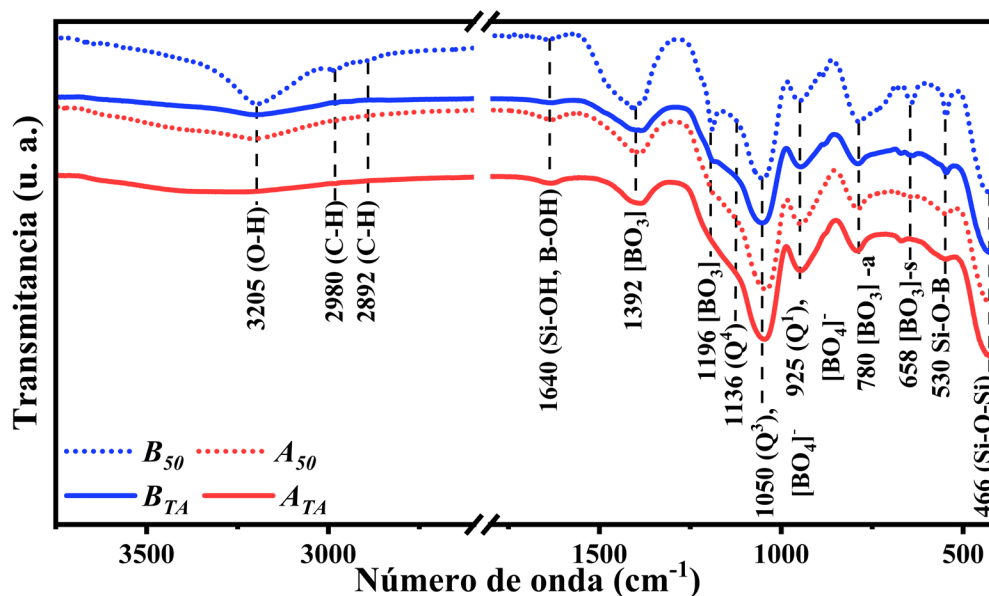


Figura 7–37. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14 (A) y 22.5 (B) % mol de B_2O_3 secados a TA y $50^\circ C$.

De manera general, todos los espectros de FT-IR de estos vidrios presentan bandas similares entre sí; se observan bandas anchas centradas a 3205 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces $-OH$. Éstos podrían aparecer debido al etanol y al agua residual en la parte interna de la matriz vítrea. Este efecto se observa con más claridad en los materiales secados a $50^\circ C$, para ambas composiciones (A y B). Lo anterior se atribuye a que a esta temperatura la fase líquida, en la parte más externa, se expulsa rápidamente de la red polimérica causando contracción y ruptura en esta parte, en consecuencia, el etanol y el agua en la parte interna del vidrio quedan atrapados y se ve reflejado en estos espectros, tal como lo han reportado Feng y cols. en 2020 [172]. Por otro lado, los espectros de FT-IR de los vidrios A muestran una mayor absorción en las bandas centradas a 925 y 1050 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de los grupos Q^2 , Q^3 y $[BO_4]^-$. Lo anterior se atribuye a la menor cantidad de boro en estos vidrios, por lo que disminuye la intensidad de estos enlaces. Además, se observa que con 14% mol de B_2O_3 se logró una mejor incorporación de este compuesto a la matriz vítrea, como se observó en los resultados de DRX de los vidrios sin tratamiento térmico, en donde no se presentó ninguna fase cristalina con boro. Así mismo en estos espectros de FT-IR, se presenta una banda de poca intensidad a 1640 cm^{-1} , la cual podría corresponder a las vibraciones de los grupos $B-OH$ y $Si-OH$, indicando la presencia de agua unida químicamente a la matriz del vidrio. Por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento térmico para poder

obtener un material libre de agua [173]. En segunda instancia, en los espectros de FT-IR de los vidrios con 22.5 (B) % mol de B_2O_3 , se presenta una mayor absorción de las bandas centradas a 530, 658 y 1196 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces $[BO_3]$ simétricos, $[BO_4]^-$, y $[BO_3]$ de tensión, respectivamente. Dicho comportamiento se observa más claro en el material B50 y es atribuido a las vibraciones de los grupos funcionales de la fase de H_3BO_3 , la cual fue encontrada en los patrones de DRX de los vidrios de composición B. Lo anterior es confirmado con el espectro de FT-IR del ácido bórico puro que muestra bandas muy similares, véase la Figura 7–38. Finalmente, en el espectro de FT-IR del vidrio B50, se pueden apreciar bandas de baja intensidad localizadas a 2980 y 2910 cm^{-1} , las cuales están relacionadas a las vibraciones de los enlaces C–H presentes en el material orgánico residual. Esta observación se explica por la mayor retención de materia orgánica en el vidrio B50, debido a la fractura y contracción de la red polimérica superficial.

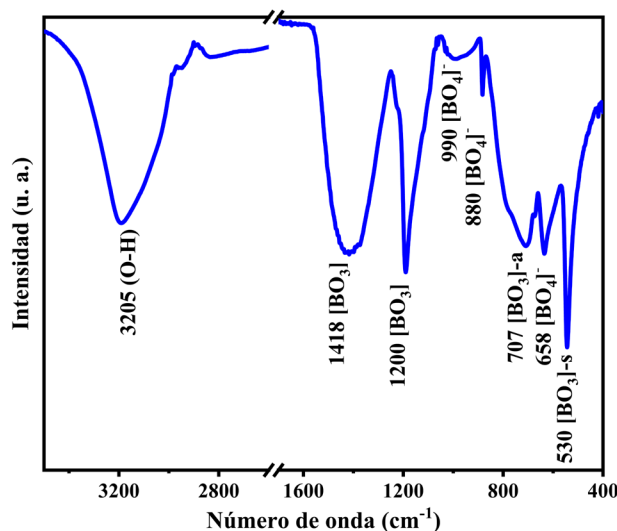


Figura 7–38. Espectro de FT-IR de transmitancia de ácido bórico (H_3BO_3 , Sigma Aldrich).

Conclusiones de la sección 7.2.1

1. Los materiales presentaron una pérdida en peso entre 17 y 20% durante el secado. Sin embargo, se observa que en los materiales secados a 50 °C las cantidades de agua y etanol son ligeramente mayores a las correspondientes a los vidrios secados a TA, por lo tanto, el secado a TA es el más apropiado debido a que estos materiales presentan una menor cantidad de agua y etanol.
2. La temperatura de tratamiento térmico requerida para los vidrios debe ser mayor a los 419 °C, dado que a dicha temperatura la pérdida en peso de los vidrios comienza a estabilizarse.
3. La mayoría de los materiales exhibieron un carácter amorfo, a excepción del material de composición B50, que presenta la fase de ácido bórico (H_3BO_3).
4. Los materiales exhiben bandas considerablemente similares de acuerdo con los resultados de FT-IR. No obstante, los vidrios con composición B muestran una mayor presencia de bandas relacionadas con fases líquidas, las cuales no son deseables en este tipo de materiales, debido a que se requieren materiales monolíticos que sean menos propensos a fracturarse durante el tratamiento térmico.
5. Los materiales sin fases cristalinas fueron los seleccionados para su utilización como vidrio base para su uso como matriz de soporte de iones luminiscentes. Sin embargo, fue necesario analizar el efecto del tratamiento térmico en estos materiales.

7.2.2. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en vidrios en el sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

En virtud de los resultados obtenidos en la sección anterior y de acuerdo con lo publicado en la literatura [6,69,76,78], los vidrios fueron sometidos a temperaturas de tratamiento térmico de 450, 500 o 550 °C. Estos vidrios fueron caracterizados mediante DRX y FT-IR y los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Difracción de rayos X

En las Figuras 7-39 y 7-40 se muestran los patrones de DRX de los vidrios de composición ATA, A50, BTA y B50 tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C. Se observa que en todos los patrones de DRX de los vidrios presentan el halo amorfo característico ubicado alrededor de los 23° en 2θ , que corresponde a los tetraedros $[\text{SiO}_4]$ con un arreglo interatómico periódico de corto alcance [167]. No obstante, todos los patrones de DRX de estos materiales presentan difracciones que podrían pertenecer a dos fases: la primera fase al H_3BO_3 con planos (0 1 0) (1 0 0) y (0 0 2), ubicados a 14.62° , 15.28° y 27.62° en 2θ , respectivamente, y la segunda fase al B_2O_3 con el plano (3 1 0), ubicado a 16.35° en 2θ , tal como lo han reportado Bhomia y cols. en 2018 [174]. La aparición de estas fases se atribuyó a las cadenas poliméricas de B-OH que no se lograron incorporar a la matriz vítrea durante el tratamiento térmico a 450°C por 6 h, las cuales formaron la fase de H_3BO_3 . Después, cuando se elevó la temperatura a más de 150°C , esta fase comenzó a deshidratarse, formando la fase B_2O_3 [164,170], de acuerdo con las ecuaciones 4 y 5. En todos los patrones de DRX de estos materiales, se aprecia que la intensidad de las difracciones de H_3BO_3 y B_2O_3 aumentó en los patrones de los materiales tratados a 500 y 550°C . Este comportamiento se debe a que la fase de H_3BO_3 formada a bajas temperaturas ($<300^\circ\text{C}$) se deshidrata y forma B_2O_3 en condiciones de mayor temperatura (417°C). Cabe añadir que la intensidad de estas fases es menor en los patrones de los materiales secados a TA, debido a que estos vidrios presentaron una menor cantidad de grupos B-OH libres previo a su tratamiento térmico, tal como se demostró en el análisis de FT-IR de estos materiales.

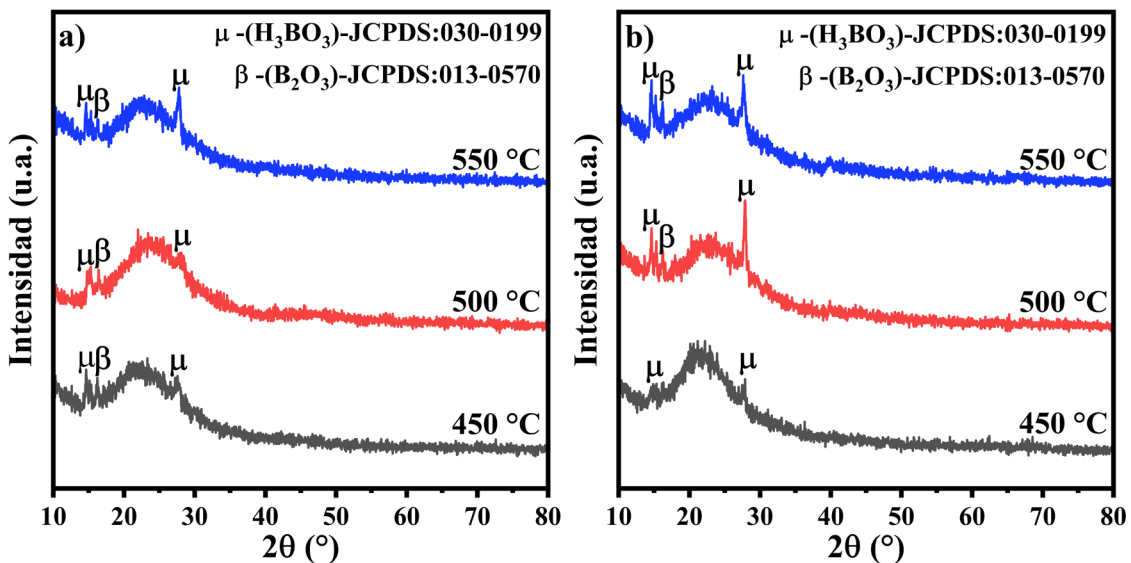


Figura 7–39. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14% mol de B_2O_3 secados a TA (a) y $50^\circ C$ (b) tratados térmicamente a 450, 500 o $550^\circ C$.

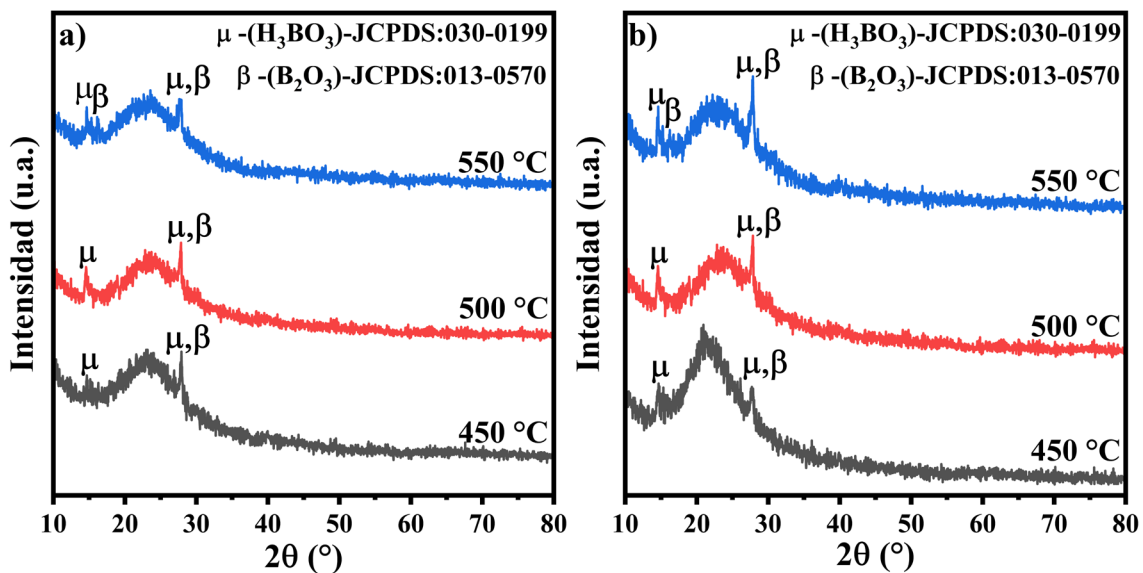


Figura 7–40. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B_2O_3 secados a TA (a) y $50^\circ C$ (b) tratados térmicamente a 450, 500 o $550^\circ C$.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de los vidrios de composición A y B se presenta a continuación. Las Figuras 7–41 a 44 muestran los espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios ATA, A50, BTA y B50, respectivamente. Todos los materiales fueron tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C. La Tabla 12 presenta la asignación de las bandas encontradas en estos espectros de FT-IR.

Tabla 12. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de borosilicato.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionales	Ref.
<466	Deformación de enlaces Si–O	[137]
658-530	Vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B y vibraciones de flexión de unidades [BO ₃].	[137,138]
780	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de unidades [BO ₄] ⁻ .	[6,139]
925	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ¹), enlaces B–O de unidades [BO ₃] y [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,137,139]
1050	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ²) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1136	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de [SiO ₄] (<i>Q</i> ³) y enlaces B–O [BO ₄] ⁻ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1196	Si–O–Si-estiramiento asimétrico de [SiO ₄] (<i>Q</i> ⁴) y vibración de estiramiento simétrica de B–O–B en unidades [BO ₃].	[7,140]
1392	Vibración de estiramiento simétrica de B–O–B en unidades [BO ₃].	[7]
1480	Enlaces C=C asimétricos.	[6]
1640	Vibración fundamental de los enlaces B–OH, C=O	[6,171]
2910-2980	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H	[171]
3205	Vibración de enlaces O–H.	[6]

A grandes rasgos, en comparación con los vidrios sin tratamiento térmico, se observa que los espectros de FT-IR de los vidrios con tratamiento térmico sufren una disminución en la intensidad de las bandas centradas a 3205 y 1640 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de los enlaces –OH y Si–OH, respectivamente. La disminución de la primera banda se atribuyó a la evaporación del etanol y agua remanente en los vidrios, mientras que la otra banda se asigna a la deshidratación de agua ligada químicamente de los grupos Si–OH de la matriz vítrea [8]. Por otra parte, se observa una disminución de la intensidad de las bandas centradas a 1392 y 530 cm⁻¹, que corresponden a las vibraciones de los grupos [BO₃], lo anterior pudo deberse a que con el tratamiento térmico los [BO₃] se unieron a los enlaces *Q*⁴, éstos a su vez se transformaron

en enlaces Si–O–B o Q^2 , ya que se observa una mayor amplitud de la banda centrada a 925 cm^{-1} , tal como lo reportaron Kullberg y cols. en 2017 [175]. Así mismo, se puede observar la aparición de nuevas bandas: la primera a 1450 cm^{-1} podría corresponder a las vibraciones de los enlaces C–O, mientras que las otras bandas centradas entre 2980 y 2910 cm^{-1} podrían corresponder a las vibraciones de los enlaces C–H. La aparición de estos enlaces puede atribuirse a la materia orgánica remanente dentro de la matriz vítrea, formando enlaces Si–O–C o B–O–C. No obstante, se observa que estas bandas comienzan a desvanecerse a mayor temperatura de tratamiento térmico, tal como lo han reportado Mehdipour y cols. en 2012 [176]. Aunado a lo anterior, en todos los espectros de FT-IR de estos vidrios se observa una disminución de la intensidad de las bandas centradas a 1196 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si–O–Si o Q^4 . Al mismo tiempo, se observa un incremento en la amplitud y la intensidad de las bandas centradas a 1050 y 925 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los enlaces Q^3 y Si–O–B o Q^2 , respectivamente. El efecto anterior puede atribuirse a que con el tratamiento térmico los enlaces Q^4 reaccionan con los grupos funcionales B–OH en el material formando a enlaces Q^3 , Q^2 y Si–O–B, tal como lo reportaron Lai y cols. en 2016 [71].

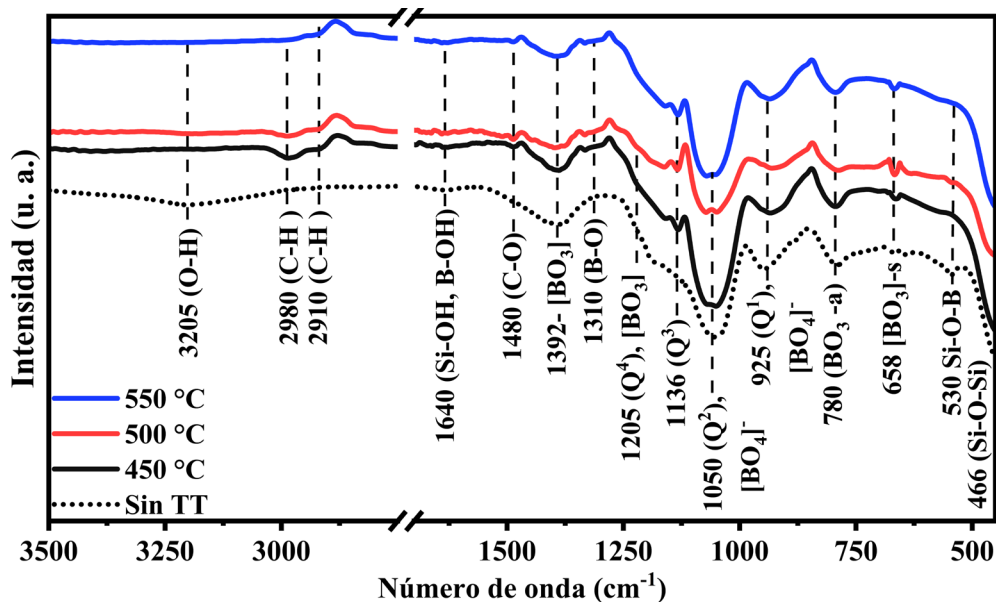


Figura 7–41. Espectros de FT-IR de transmitancia de VBSG-1 con 14% mol de B_2O_3 secados a TA tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.

Además, en los espectros de FT-IR de los vidrios secados a 50 °C , se puede apreciar que a pesar del tratamiento térmico no se observa la disminución de las bandas referentes a la materia

orgánica remanente; éstas se encuentran localizadas a 1450, 2980 y 2910 cm^{-1} y corresponden a las vibraciones de los enlaces C–O, C–H y C–H, respectivamente. Dicha permanencia se atribuye a que en estos vidrios la materia orgánica no se logró descomponer y expulsar adecuadamente, debido al rápido secado del gel (secados a 50 °C). Esta temperatura de secado promovió la rápida contracción en los canales externos del gel dejando gran parte del material orgánico dentro de éste. Después, durante el tratamiento térmico, esta materia orgánica reaccionó dentro del vidrio dando paso a la formación de enlaces Si–O–C o B–O–C. Respecto a las Figuras 7–43 y 44, que corresponden a los espectros de FT-IR de los vidrios BTA y B50, éstas no presentan diferencia significativa en sus bandas. Sin embargo, en el material B50, se observa que hay una gran disminución en la banda centrada a 3205 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los enlaces O–H del agua remanente. Además, se observa que las bandas centradas de 2980 a 2910 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los enlaces C–H, se presentaron en el material desde antes del tratamiento térmico, y permanecen sin cambio a todas las condiciones de tratamiento térmico.

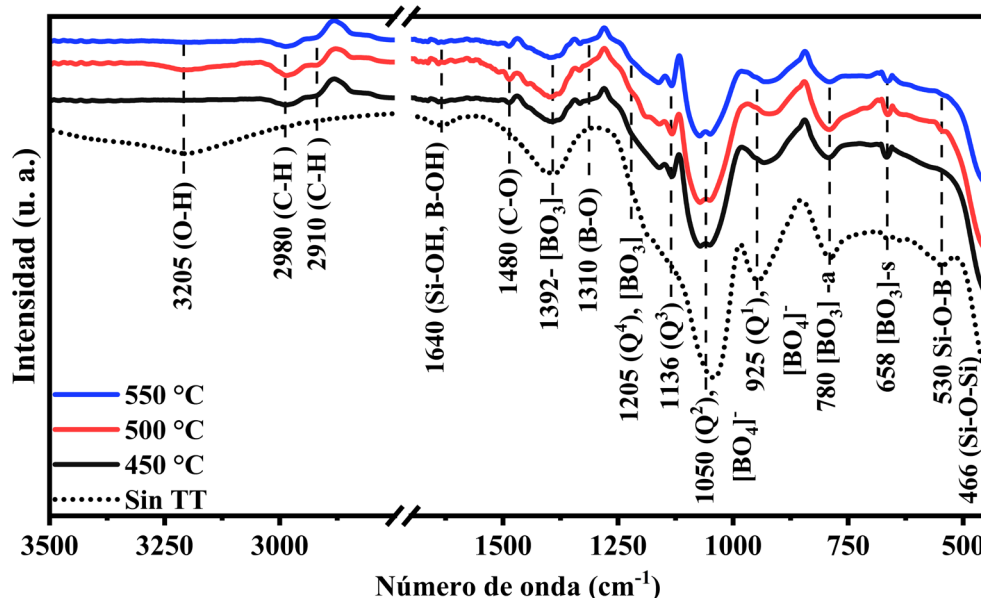


Figura 7–42. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 14% mol de B₂O₃ secados a 50 °C y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.

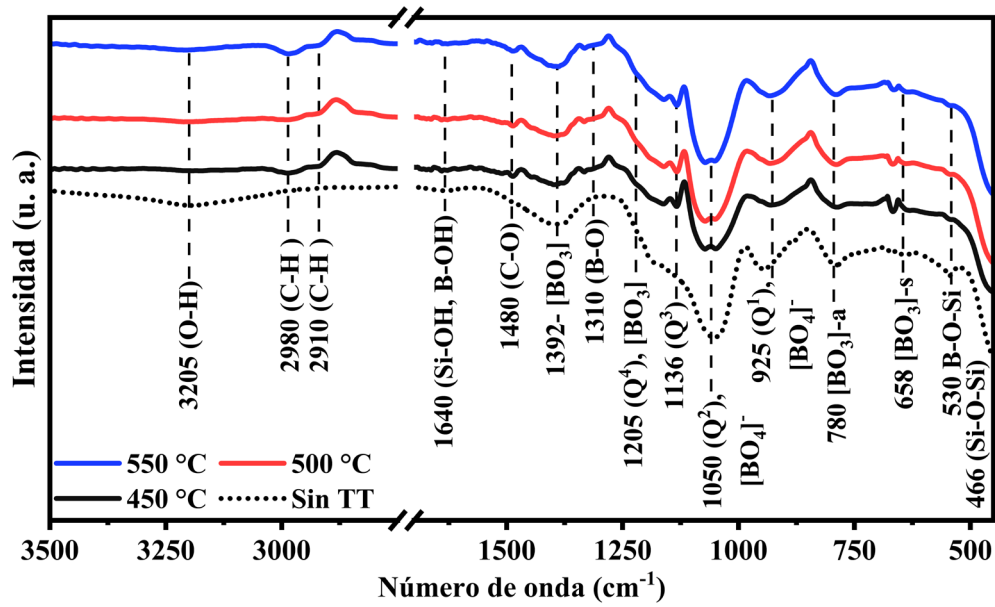


Figura 7-43. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B₂O₃ secados a TA y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.

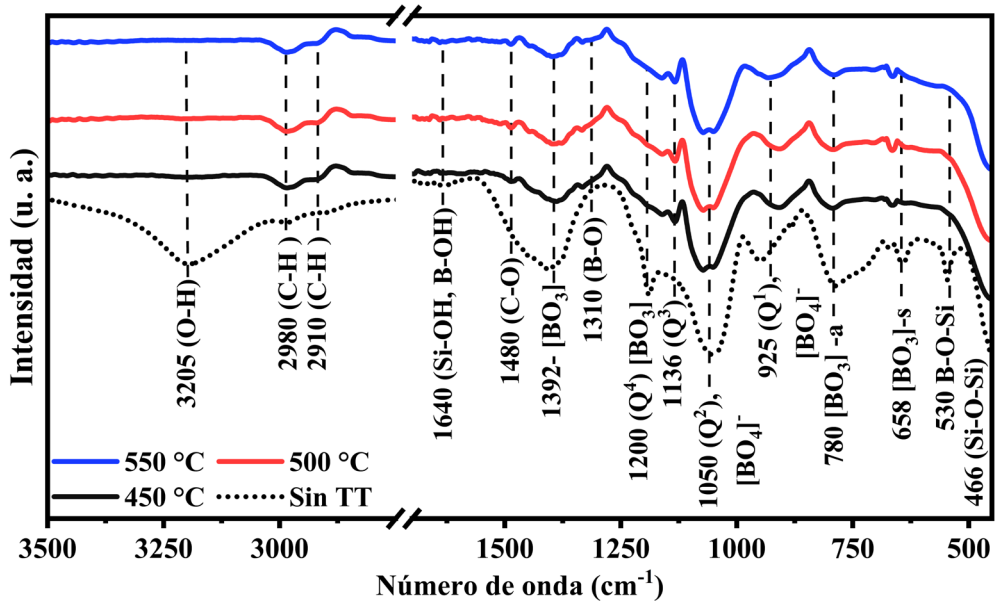


Figura 7-44. Espectros de FT-IR de transmitancia de los vidrios de la serie VBSG-1 con 22.5% mol de B₂O₃ secados a 50 °C y tratados térmicamente a 450, 500 o 550 °C.

Conclusiones de la sección 7.2.2

1. Los patrones de DRX de los vidrios con 14 y 22.5% mol de B_2O_3 tratados térmicamente muestran fases similares, pero las muestras secadas a TA y tratadas a 450 °C muestran dichas fases con una menor intensidad.
2. Los espectros de FT-IR de los vidrios con 14 y 22.5% mol de B_2O_3 presentaron cambios en sus bandas, debido principalmente a la cantidad de boro en ellos.
3. La temperatura de secado de los vidrios durante la síntesis tuvo un gran efecto en los grupos funcionales de los vidrios, ya que en los espectros de FT-IR de los vidrios secados a TA mostraron un mayor contenido de enlaces Q^3 , Si-O-B y Q^2 .
4. Finalmente, se decidió emplear la composición con 14% mol de B_2O_3 para posteriores estudios usando una temperatura de secado a TA y un tratamiento térmico a 450 °C, debido a que en estas condiciones se logró obtener una menor cantidad de las fases de H_3BO_3 y B_2O_3 .

7.2.3. Efecto del contenido de Tm_2O_3 , CaO y Ga_2O_3 en los vidrios con el sistema $SiO_2-B_2O_3-CaO-Ga_2O_3-Tm_2O_3$.

En virtud de los resultados obtenidos de los vidrios de composición base $SiO_2-B_2O_3$ mediante las técnicas de DRX y FT-IR, se seleccionaron las condiciones apropiadas para la síntesis de vidrios base $SiO_2-B_2O_3-Tm_2O_3-CaO-Ga_2O_3$. La temperatura de secado para estos vidrios fue a TA, mientras que la temperatura de tratamiento térmico fue de 450 °C durante 6 h. Se empleó una composición base de $(86-x)SiO_2-14B_2O_3-xTm_2O_3$, donde x es 0.1, 0.25, 0.50, 0.75 o 1% mol de Tm_2O_3 . En cambio, el vidrio con variación de CaO tuvo una composición base de $(85.25-x)SiO_2-14B_2O_3-0.75Tm_2O_3-xCaO$, donde x es 5, 10 y 15% mol de CaO . Finalmente, el vidrio con variación de Ga_2O_3 tuvo una composición base de $(80.25-x)SiO_2-14B_2O_3-0.75Tm_2O_3-5CaO-xGa_2O_3$, donde x es 2.5, 5, 7.5 y 10% mol de Ga_2O_3 . Las composiciones teóricas y la nomenclatura de los vidrios se enlistan en la Tabla 13.

Tabla 13. Composición, condiciones evaluadas y nomenclatura vidrios de borosilicato sintetizados por sol-gel.

Composición del vidrio (% mol)					Nomenclatura	Serie
SiO_2	B_2O_3	Ga_2O_3	CaO	Tm_2O_3		
86	14	0	0	0	T0	VBSG-2
85.90	14	0	0	0.10	T0.10	
85.75	14	0	0	0.25	T0.25	
85.50	14	0	0	0.50	T0.50	
85.25	14	0	0	0.75	T0.75	
85	14	0	0	1	T1	
80.25	14	0	5	0.75	C5	VBSG-3
75.25	14	0	10	0.75	C10	
70.25	14	0	15	0.75	C15	
77.75	14	2.50	5	0.75	G2.5	VBSG-4
75.25	14	5	5	0.75	G5	
72.75	14	7.50	5	0.75	G7.5	
70.25	14	10	5	0.75	G10	

7.2.3.1. Efecto del contenido de Tm_2O_3 , en los vidrios con el sistema $SiO_2-B_2O_3-Tm_2O_3$.

Composición química

Mediante ICP se obtuvieron las composiciones químicas experimentales de los vidrios dopados con Tm_2O_3 , mostradas en la Tabla 14. La composición química es cercana a los valores teóricos mostrados en la Tabla 13. Esto indica que las cantidades de los precursores empleadas durante la síntesis de sol-gel se incorporaron en los monolitos obtenidos.

Tabla 14. Composición química experimental de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Vidrio	SiO_2	B_2O_3	Tm_2O_3
T0	85.59	14.41	0
T0.1	85.98	13.92	0.10
T0.25	86.44	13.31	0.25
T0.50	86.70	12.82	0.48
T0.75	85.41	13.87	0.72
T1	85.84	13.17	0.99

Densidad

La Figura 7-45 muestra las densidades aparentes de los vidrios con diferentes contenidos de Tm_2O_3 . Se observa que la densidad aumenta de 1.707 a 1.980 g/cm^3 a medida que se adiciona Tm_2O_3 de 0 a 0.25% mol. Por otra parte, la densidad de los vidrios disminuye con 0.50 y 0.75% mol de Tm_2O_3 a 1.825 y 1.855 g/cm^3 , respectivamente. Sin embargo, si el contenido de Tm_2O_3 es aumentado a 1% mol, la densidad aumenta a 1.997 g/cm^3 . Este complejo comportamiento podría deberse inicialmente al mayor peso molecular del Tm_2O_3 (385.87 g/mol) que sustituye al SiO_2 (60.08 g/mol), por lo que con la adición de Tm_2O_3 hasta 0.25% mol aumenta la densidad en los vidrios. Sin embargo, cuando el contenido de Tm_2O_3 es superior a 0.25% mol la densidad disminuye debido a que el Tm_2O_3 actúa como un óxido modificador de la red, en consecuencia, este óxido rompe la red reticular del vidrio lo que aumenta el volumen molar [6,7]. En el caso del vidrio con 1% mol de Tm_2O_3 , el aumento de densidad puede deberse a que el peso molecular de Tm_2O_3 tiene un efecto mayor que el comportamiento como modificador de red.

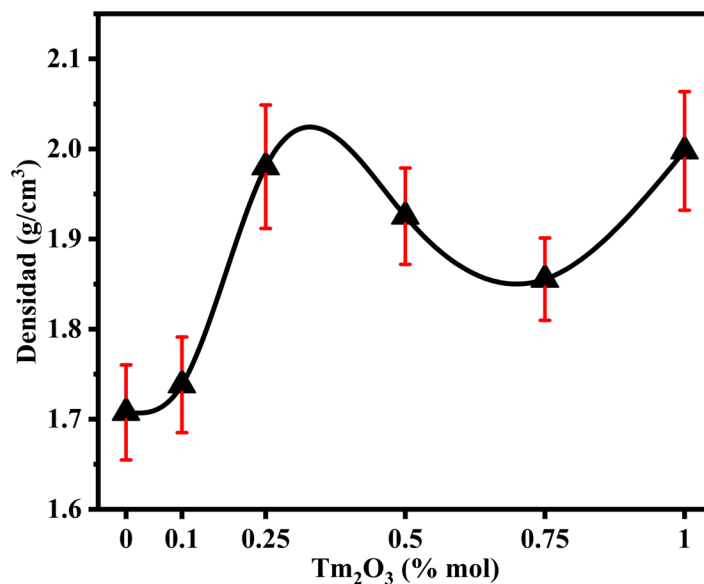


Figura 7–45. Comportamiento de la densidad de los vidrios de la serie VBSG-2 en función de los contenidos de Tm₂O₃ (% mol).

Difracción de rayos X

La Figura 7–46 muestra los patrones de DRX de los vidrios con diversos contenidos de Tm₂O₃. Se observa que todos los patrones exhiben predominantemente la naturaleza amorfa del vidrio, ya que éstos presentan el típico halo amplio a ~23° en 2θ correspondiente a las difracciones de los tetraedros de silicio [SiO₄] de corto alcance en la estructura del vidrio [101,177]. Por otra parte, se detectaron difracciones con intensidad débil correspondientes a las fases de ácido bórico (H₃BO₃, JCPDS:030-0199) y óxido de boro (B₂O₃, JCPDS:013-0570). Lo anterior se puede atribuir a la incompleta incorporación del precursor de boro durante la formación del sol, debido a que el TMB sin reaccionar se descompuso en ácido bórico al exponerse al agua, después éste se deshidrató en óxido de boro durante el tratamiento térmico a 450 °C [8,178]. Por otra parte, se observa que la intensidad del pico de difracción de ambas fases disminuye a medida que aumenta la cantidad de Tm₂O₃. Cabe destacar que la transparencia de los vidrios no se vio afectada por la presencia de fases cristalinas, lo que podría indicar que el tamaño de los cristales es pequeño.

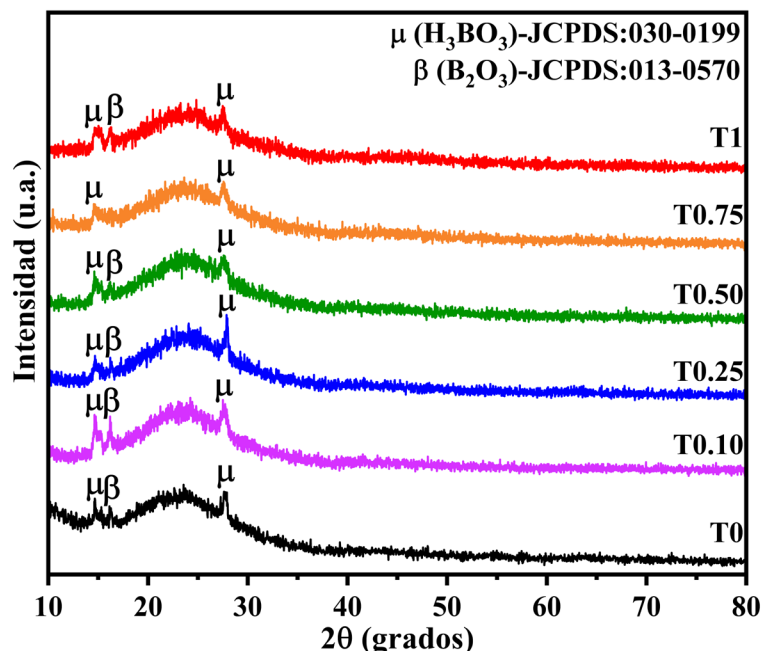


Figura 7-46. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-2 con diferente contenido de Tm_2O_3 (% mol).

Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 7-47 muestra la microestructura mediante MET de vidrios con 0 y 1% mol de Tm_2O_3 . Las Figuras 7-47a,d muestran que los materiales sintetizados poseen una estructura predominantemente amorfa con una morfología constituida por partículas semiesféricas incrustadas (pequeñas áreas oscuras) dispersas en la matriz (Figura 7-47e). Como se observa, estas partículas semiesféricas sólo están presentes en el vidrio con Tm_2O_3 . Por lo tanto, éstas podrían estar constituidas por Tm_2O_3 , tal como han reportado Campos y cols. [6] con vidrios de borosilicato dopados con Sm^{3+} . Las Figuras 7-47c,f muestran las imágenes de alta resolución mediante MET (Por sus siglas en inglés HRTEM), donde se observa la formación de nanocristales dentro de los vidrios con tamaños de 4 a 10 nm. La distancia interplanar de los cristales se midió con el programa ImageJ®. Los valores obtenidos fueron 0.318 y 0.290 nm correspondientes a los planos (002) y (222) de H_3BO_3 y B_2O_3 , respectivamente [179,180]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante DRX e indican que estas fases sólo están presentes en los materiales. La Figura 7-48 muestra el mapeo elemental y el espectro EDX del vidrio dopado con 1% mol de Tm_2O_3 , en donde se confirmó la presencia de C, O, Si y Tm en los materiales, lo que revela que el Tm_2O_3 se incorporó homogéneamente en el vidrio [181].

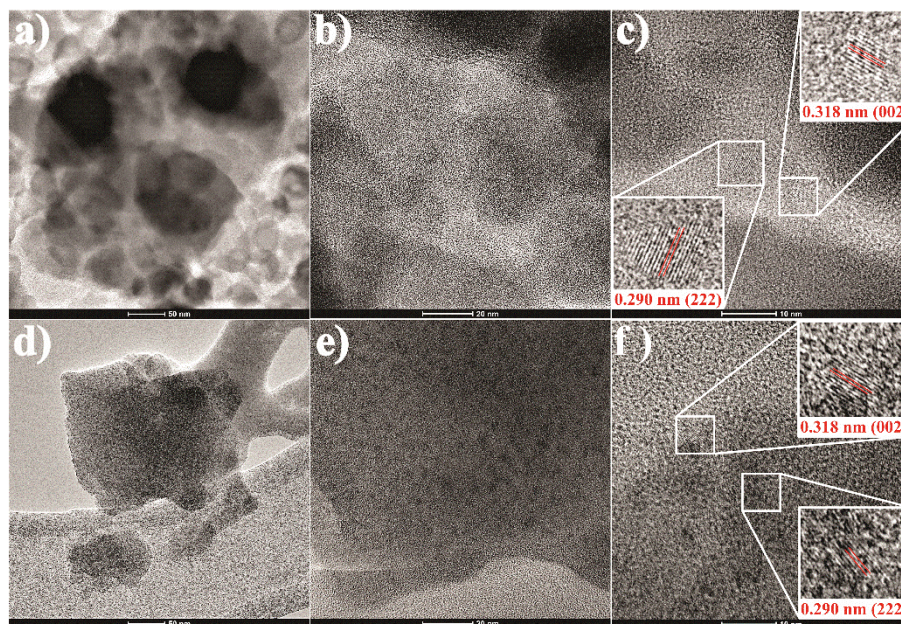


Figura 7-47. Imágenes de MET de vidrios con 0 (a – c) y 1% mol (d – f) de Tm_2O_3 .

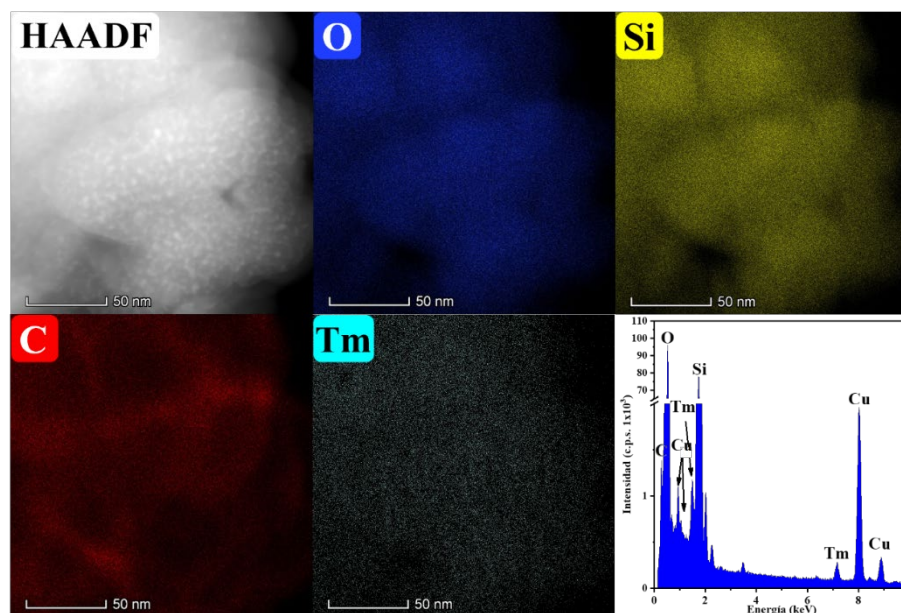


Figura 7-48. Mapeo elemental de EDX de C, O, Si y Tm, y espectro EDX del vidrio con 1% mol de Tm_2O_3 .

Propiedades térmicas

La influencia del contenido de Tm_2O_3 sobre las propiedades térmicas de los vidrios de la serie VBSG-2 se muestran a continuación. La Figura 7-49a muestra la pérdida en peso de vidrios con 0, 0.50 y 1% mol de Tm_2O_3 realizado bajo atmósfera de nitrógeno de 23 a 1300 °C. En todos los casos, el análisis TGA muestra 3 pérdidas en peso. La primera (14.8%) ocurre a

~154 °C debido a la evaporación de agua molecular y solventes orgánicos [6,78]. Vale la pena señalar que la pérdida de peso en el vidrio sin Tm_2O_3 es ligeramente superior a las correspondientes a los vidrios dopados con Tm. Esto puede deberse a la presencia de H_3BO_3 , que es higroscópico, por lo que se libera una mayor cantidad de agua. La segunda pérdida de peso (3.9%) aparece entre 154 y 791 °C. Lo anterior puede deberse a la descomposición de los restos de precursores orgánicos utilizados durante la síntesis [6,78]. La última pérdida en peso por encima de 791 °C es insignificante, por lo que la pérdida total fue del 18.7%, independientemente del contenido de Tm_2O_3 .

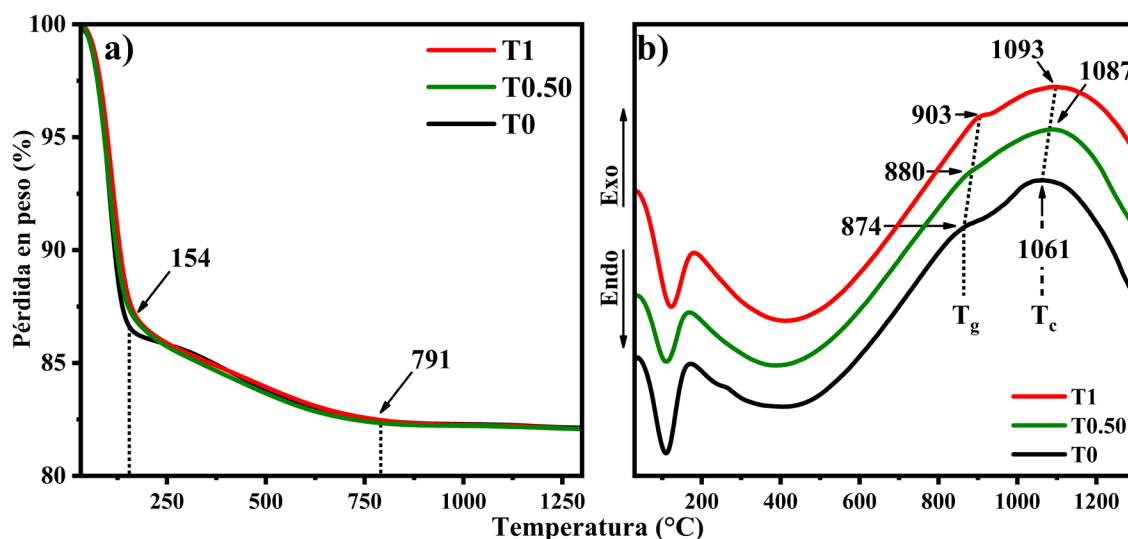


Figura 7-49. Curvas de ATG y DSC de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

La Figura 7-49b ilustra los termogramas DSC para los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 . Se observa un pico endotérmico a 155 °C que se atribuye a la evaporación del agua y la descomposición de los solventes orgánicos remanentes. Además, se observan dos eventos exotérmicos: el primero alrededor de los 880 °C y que se atribuye a la T_g , mientras que el segundo se atribuye a la T_c . A medida que se agrega Tm_2O_3 (0-1% mol) la T_g se desplaza de 874 a 903 °C y la T_c aumenta de 1061 a 1093 °C para 0 y 1% mol, respectivamente. Estos resultados se deben al efecto modificador de red de Tm_2O_3 en la estructura del vidrio [7,69,140], debido a que este óxido rompe los OP para producir ONP, a su vez ocurre la transformación de los grupos $[BO_3]$ a $[BO_4]^-$, dichos fenómenos se detallan en la sección de FT-IR de estos vidrios. La estabilidad térmica de los vidrios se evaluó utilizando el coeficiente de Hrubý, $KH=(T_c-T_g)/(T_m-T_c)$ [182]. Sin embargo, dado que no fue posible determinar la

temperatura de fusión (T_m), se utilizó el factor adimensional $(T_c - T_g)/T_g$, lo anterior teniendo en cuenta que T_g y T_m están correlacionadas, es decir, ambos criterios tienen el mismo significado. Como resultado, el valor de estabilidad térmica es 0.214, 0.235 y 0.210 para los vidrios con 0, 0.50 y 1% mol de Tm_2O_3 , respectivamente. Estos resultados indican que el vidrio con 0.50% mol tiene mayor estabilidad térmica que los materiales con 0 y 1% mol de Tm_2O_3 . Estos resultados concuerdan con los obtenidos por DRX, donde la cantidad de la fase B_2O_3 disminuye debido a la mejora de la estabilidad del vidrio frente a la desvitrificación por calentamiento.

Espectroscopia por transformada de Fourier

La Figura 7-50a muestra los espectros de FT-IR de los vidrios dopados con diversos contenidos de Tm_2O_3 . Todos los espectros muestran bandas similares ubicadas a 3300, 2980, 1635, 1395, 1210, 1050, 940, 790, 670 y 595 cm^{-1} , donde la banda de absorción a 1050 cm^{-1} es la más intensa. Los detalles de las bandas identificadas en los espectros de FT-IR se muestran en la Tabla 15. Las bandas observadas entre 1210 y 790 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Q^n de los tetraedros de SiO_4 con n oxígenos puente: Q^4 (1210), Q^3 (1120), Q^2 (1050), Q^1 (940) y Q^0 (790) [7,140], mientras que las bandas de 1395, 1050, 940 y 790 cm^{-1} están relacionadas con los grupos $[BO_3]$ y $[BO_4]^-$. La intensidad de absorción de las bandas centradas a 1050, 1120, 1210 y 790 cm^{-1} disminuye ligeramente con la adición de Tm_2O_3 hasta 0.25% mol. Por otro lado, al agregar un mayor contenido de Tm_2O_3 hasta 0.50% mol la intensidad de absorción aumenta, luego ésta disminuye con la incorporación de 1% mol. Por otra parte, la intensidad de absorción de la banda a 940 cm^{-1} sigue una tendencia contraria. Conforme a la literatura [6,7], el comportamiento de estas bandas probablemente se deba a dos transformaciones: (1) la adición de elementos de tierras raras a la matriz de vidrio produce la ruptura de los enlaces Q^4 , Q^3 y Q^2 (OP), como resultado la absorción de los enlaces Q^1 y Q^0 (ONP) aumenta gradualmente en intensidad y amplitud; (2) el Tm_2O_3 añadido produce un exceso de ONP en la matriz de vidrio, donde algunos de los grupos $[BO_3]$ se transforman en unidades $[BO_4]^-$ [7]. Adicionalmente, en los espectros del vidrio con 0.75% mol de Tm_2O_3 se observa una disminución en la intensidad de las bandas centradas en 1635 y 3300 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones B-OH y -OH, respectivamente. Este efecto se atribuye a que el material presenta un menor contenido de fase de H_3BO_3 , tal como se observa en los patrones de DRX. Cabe mencionar que, dentro de estos espectros, se observan bandas relacionadas con

el material orgánico residual de los reactivos empleados durante la síntesis [6,171]. La primera es la banda centrada a 1635 cm^{-1} que se debe a los enlaces C=O [183], mientras que las bandas centradas a 2910 y 2980 cm^{-1} para vidrios con 0.75 y 1% mol son asignados a las vibraciones de C–H, las cuales se aprecian mejor en la Figura 7–50b. Además, se observa que con una mayor cantidad de Tm_2O_3 en la matriz del vidrio se promueve una mayor incorporación de remanentes de carbono dentro del material. Para corroborar los efectos encontrados en estos resultados se realizó un análisis de XPS, el cual se describe a continuación.

Tabla 15. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 .

Número de onda (cm^{-1})	Modos vibracionales	Ref.
<595	Deformación de enlaces Si–O	[137]
670	Vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B y B–O–B.	[137,138]
790	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de unidades $[\text{BO}_3]$.	[6,139]
940	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^1), enlaces B–O de unidades $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,137,139]
1050	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^2) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1120	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^3) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1210	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^4) y vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[7,140]
1395	Vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[7]
1495	Vibración de estiramiento simétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[6,7]
1635	Vibración fundamental de los enlaces B–OH.	[6]
2910-2980	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H	[171]
3300	Vibración de enlaces O–H.	[6,171]

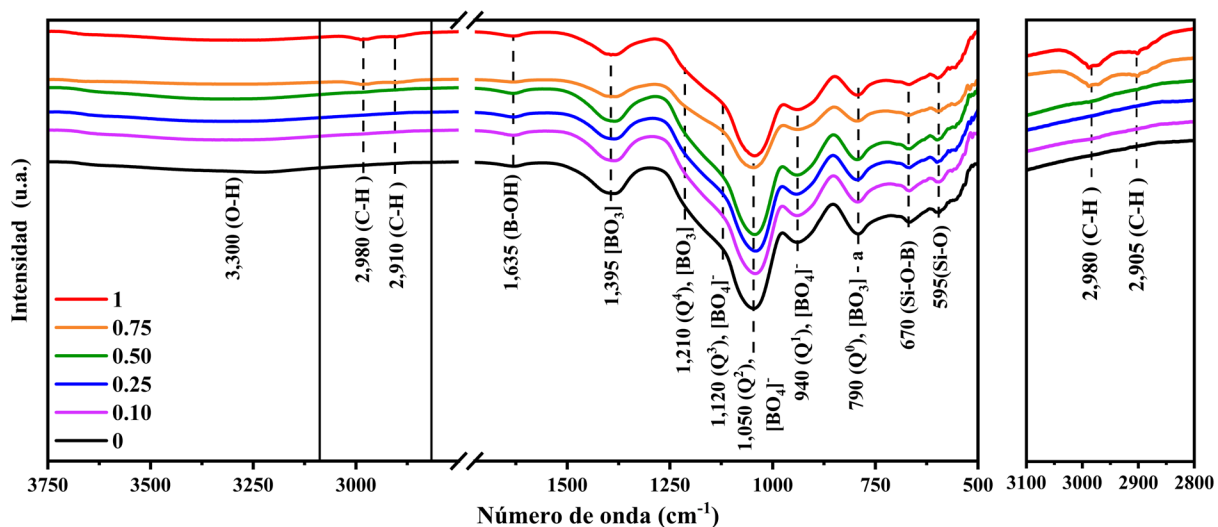


Figura 7–50. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La Figura 7–51 muestra los espectros de XPS de los vidrios con 0, 0.50 y 1% mol de Tm_2O_3 , donde las señales detectadas corresponden a los diferentes orbitales de Si, B, Tm, C y O. La señal del C se presenta en todos los vidrios, la cual está relacionada con el carbono adventicio y la materia orgánica residual de los reactivos debido al proceso de síntesis. Además, muchos reportes indican que los picos de los orbitales B, Si y O en los vidrios son complejos, es decir, contienen diferentes señales superpuestas debido a los OP de las grupos $[\text{SiO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$, así como a los ONP relacionados con los enlaces con Tm^{3+} [6,7,140,181]. Por lo tanto, los espectros de alta resolución de las regiones de Si 2p, B 1s, C 1s y O 1s fueron deconvolucionados utilizando el software CasaXPS.

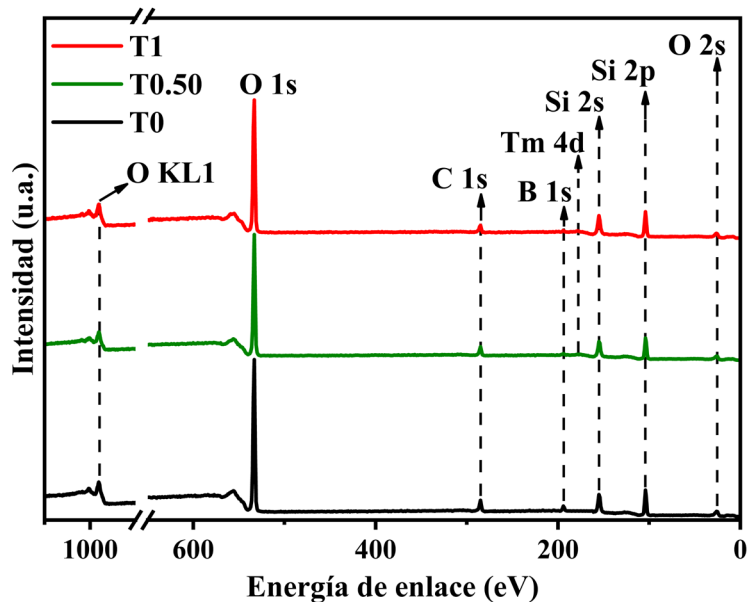


Figura 7–51. Espectros de XPS de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

La Figura 7–52 muestra los espectros de XPS de alta resolución deconvolucionados de las regiones de Si 2p, B 1s, C 1s y O 1s de los vidrios analizados con esta técnica. La Tabla 16 enlista la energía de enlace y el área de los picos deconvolucionados. Los espectros de XPS de Si 2p (108-100 eV) se deconvolucionaron en dos picos con un doblete (espín-órbita), donde la separación de los orbitales Si 2p_{3/2} y Si 2p_{1/2} fue de 0.6 eV. El primer pico del doblete (a-Si 2p_{3/2} y a-Si 2p_{1/2}) está relacionado con los enlaces Si–O–Si [180], mientras que el segundo (b-Si 2p_{3/2} y b-Si 2p_{1/2}) se asocia a enlaces Si–O–B [7]. Como se puede observar, el primer doblete tiene mayor área (91.31%) en comparación con el segundo (8.69%) para el vidrio sin Tm_2O_3 . Mediante la continua adición de Tm_2O_3 hasta 1% mol, el área del pico del primer doblete disminuye (69.48%) mientras que la del segundo doblete aumenta (30.52%). Además, la adición de Tm_2O_3 produce un ligero cambio de todos los picos hacia menores energías de enlace, como se muestra en el pico a-Si 2p_{3/2} que cambia de 103.76 a 103.55 eV para 0 y 1% mol, respectivamente.

Se observó un comportamiento similar en los espectros B 1s de alta resolución (199-190 eV) de estos vidrios donde el área del primer pico (194.06 eV) relacionado con las unidades de $[\text{BO}_3]$ disminuye con la adición de Tm_2O_3 , mientras que el área del segundo pico (195.61 eV) relacionado con las unidades $[\text{BO}_4]^-$ aumenta. Por lo tanto, la adición de Tm_2O_3 produce ONP, lo que promueve la anomalía bórica transformando las unidades $[\text{BO}_3]$ en $[\text{BO}_4]^-$. En

consecuencia, aumentan los enlaces Si–O–B. Estos resultados son consistentes con el análisis FT-IR.

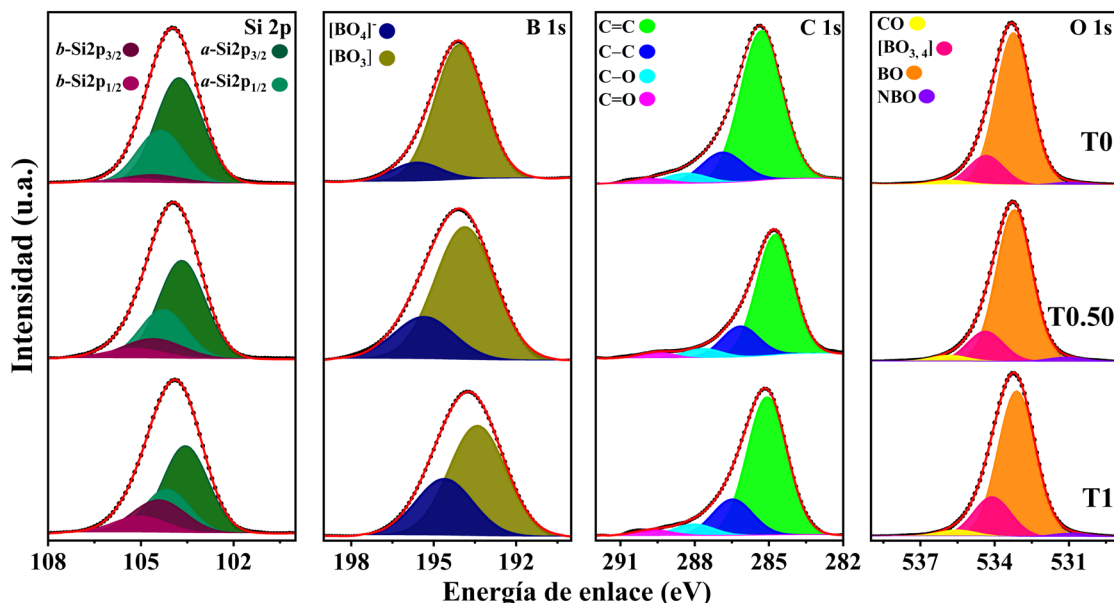


Figura 7–52. Deconvolución de espectros de XPS de alta resolución de Si 2p, B 1s, C 1s y O 1s de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Por otro lado, los espectros de XPS O 1s de alta resolución (538.5-529.5 eV) constan de cuatro picos singulete relacionados con enlaces C–O, C=O (535.8 eV), grupos $[BO_{3,4}]$ (534.4 eV), OP (533.2 eV) y ONP (531.0 eV) de enlaces Si–O–B y Si–O–Si. Se observa que el área del pico de $[BO_{3,4}]$ (15.5-20.3 %) y ONP (1.6-1.9 %) aumenta con la adición de Tm_2O_3 de 0 a 1% mol, mientras que el área del pico de OP (80.3-74.6 %) disminuye. Este efecto se debe a la ruptura de los OP (Q^4 , Q^3 y Q^2) ocasionada por el efecto de óxido modificador de red del Tm_2O_3 . Además, se observa que la concentración de ONP (Q^1 y Q^0) aumenta [7,140]. Cabe resaltar que, el área del pico de los enlaces C–O, C=O aumenta ligeramente con la incorporación de Tm_2O_3 e indica que el carbono residual en la matriz de vidrio aumenta.

Para estudiar con más detalle las especies químicas asociadas a los remanentes de carbono, se deconvolucionaron los espectros C 1s de XPS de alta resolución (292-282 eV) en cuatro picos correspondientes a hibridación C=C sp^2 (284.8 eV), hibridación C–C sp^3 (285.7 eV), enlaces C–O (287.2 eV) y C=O (288.8 eV) [181,184]. Se muestra claramente que con la adición de Tm_2O_3 el área del pico relacionado con C=C sp^2 aumenta de 56.0 a 69.2% para 0 y 1% mol, respectivamente. Por otra parte, las áreas de los picos de hibridación C–C sp^3 (31.1-17.1 %) y enlaces C–O (9.4-5.3 %) se reducen con la incorporación de Tm_2O_3 de 0 a 0.50%

mol, luego ambas áreas aumentan con el contenido de 1% mol. En el caso del área de los enlaces C=O, el comportamiento es el contrario, primero aumenta y luego disminuye con la adición de Tm₂O₃. El comportamiento con bajos contenido de Tm₂O₃ (≤0.50% mol) podría explicarse de la siguiente manera: existen algunos enlaces C–C y C–O enlazados al Si, B u otro C en la matriz de vidrio [185,186], luego, el Tm₂O₃ rompe algunos de estos enlaces (Si–O–C y B–O–C) para incorporar Tm³⁺ y forma enlaces C=O en el proceso. Sin embargo, a mayor contenido de Tm₂O₃ (1% mol), el ion Tm³⁺ tiene preferencia para formar ONP con las unidades [BO₄]⁻ debido a la prevalencia de la anomalía bórica [36,49], lo que resulta en un aumento de los enlaces C=C sp², que juegan un papel crucial en la luminiscencia de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm³⁺, como se analiza más adelante.

Tabla 16. Energía de enlace (BE, eV) y área (%) de los picos de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm₂O₃ (% mol).

Si 2p							C 1s						
Ajuste	BE (eV)			Área (%)			Ajuste	BE (eV)			Área (%)		
	T0	T0.50	T1	T0	T0.50	T1		T0	T0.50	T1	T0	T0.50	T1
<i>a</i> -Si 2p _{3/2}	103.76	103.67	103.55	60.87	53.03	46.32	C=C	284.77	285.02	285.04	55.97	70.97	69.18
<i>a</i> -Si 2p _{1/2}	104.36	104.27	104.15	30.44	26.51	23.16	C–C	285.69	286.57	286.39	31.11	17.09	20.66
<i>b</i> -Si 2p _{3/2}	104.61	104.60	104.42	5.79	13.64	20.34	C–O	287.16	288.20	287.83	9.40	5.25	6.57
<i>b</i> -Si 2p _{1/2}	105.21	105.20	105.02	2.90	6.82	10.17	C=O	288.83	290.20	289.64	3.52	6.69	3.59
O 1S							B 1S						
Ajuste	BE (eV)			Área (%)			Ajuste	BE (eV)			Área (%)		
	T0	T0.50	T1	T0	T0.50	T1		T0	T0.50	T1	T0	T0.50	T1
ONP	530.95	531.10	530.88	1.60	2.21	1.93	[BO ₃]	194.06	193.86	193.40	87.74	75.82	66.04
OP	533.24	533.20	533.11	80.30	79.03	74.62	[BO ₄] ⁻	195.61	195.35	194.60	12.26	24.18	33.96
[BO _{3,4}]	534.35	534.37	534.10	15.49	15.67	20.28							
CO	535.82	535.83	535.52	2.61	3.09	3.19							

Espectroscopia de UV-Visible

La absorción óptica de los vidrios se calculó utilizando la función de Kubelka-Munk (F(R_∞)) de acuerdo con la Ecuación 7. La Figura 7–53 muestra los espectros de absorción de los vidrios dopados con Tm₂O₃ que muestran un fuerte borde de absorción por debajo de 360 nm, cuya intensidad aumenta en los vidrios con 0 a 0.1% mol de Tm₂O₃. Esto podría deberse a que este material tiene un mayor contenido de B₂O₃ (índice de refracción $n = 1.39$) y H₃BO₃ ($n = 1.46$), tal como se indicó en los resultados de DRX. Por lo tanto, el n total del vidrio se reduce disminuyendo la reflectancia $R = [(1 - n_{\text{vidrio}})/(1 + n_{\text{vidrio}})]^2$ y aumentando la absorbancia. A una mayor adición de Tm₂O₃ a 0.75% mol la absorción de los vidrios se ve reducida debido a la prevalencia del alto peso molecular de Tm₂O₃, en consecuencia, el n total del vidrio aumenta y

a su vez las pérdidas ópticas por reflectancia. Ahora, con el vidrio con 1% mol de Tm_2O_3 , la absorción se ve aumentada debido al efecto modificador del Tm_2O_3 , provocando la despolimerización del vidrio aumentando ligeramente el volumen molar y reduciendo n [187]. Por otra parte, los espectros de absorción muestran cinco picos a 353, 466, 662, 688 y 787 nm relacionados con las transiciones electrónicas del estado basal $^3\text{H}_6$ a los estados excitados $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ y $^3\text{H}_4$ del Tm^{3+} , respectivamente [122,161]. Además, la absorción de los intensos picos a 688 y 787 nm aumenta continuamente con la concentración de dopaje.

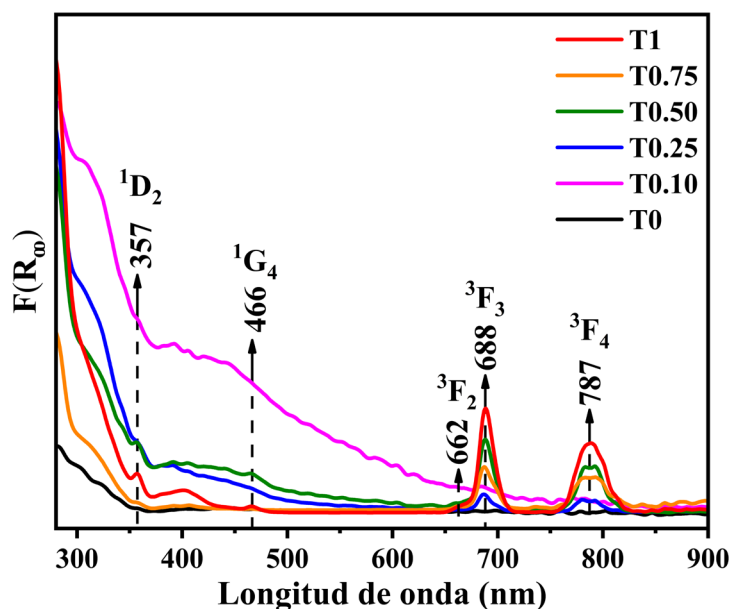


Figura 7–53. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Por otro lado, los valores de E_g de los vidrios dopados con Tm_2O_3 se muestran en la Figura 7–54, éstos fueron calculados mediante el fundamento de que la función de Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción y la expresión equivalente de la gráfica Tauc viene dada por la Ecuación 8. Se observa que la E_g disminuye de 3.62 a 3.47 eV a medida que se agrega Tm_2O_3 de 0 a 1% mol. Esto se debe a que la incorporación de Tm^{3+} en la matriz de vidrio promueve la formación de ONP y transforma las unidades $[\text{BO}_3]$ en $[\text{BO}_4]^-$, tal como se muestra en los análisis FT-IR y XPS [6,7,188].

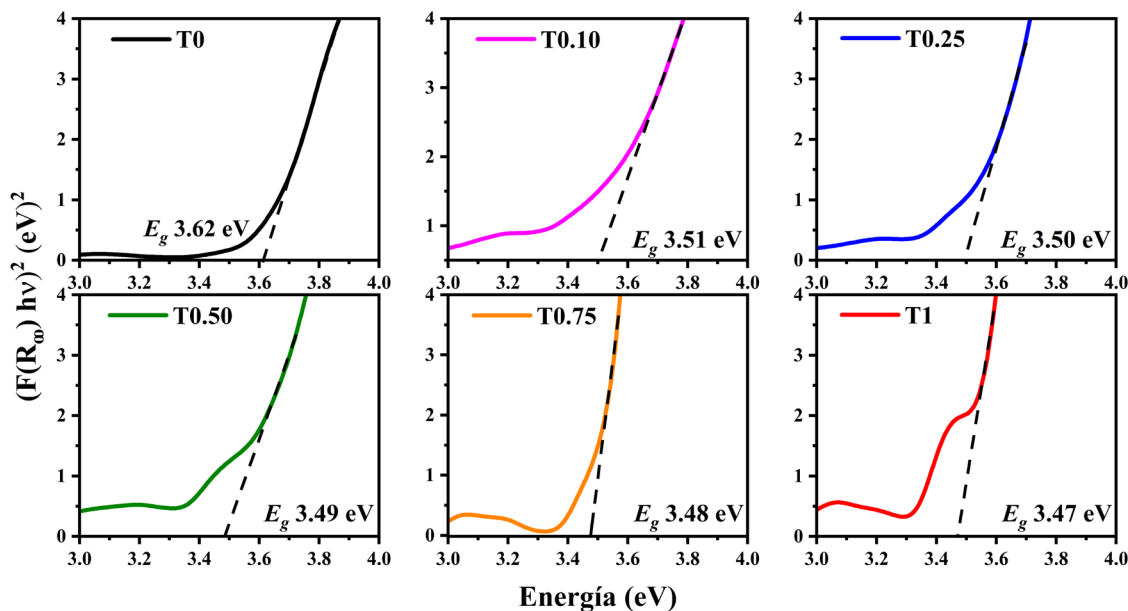


Figura 7–54. E_g de los vidrios de la serie VBSG-2 con diferentes contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

Fotoluminiscencia

La Figura 7–55 muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL) de emisión de los vidrios de borosilicato dopados con Tm_2O_3 en el rango visible (450–800 nm) bajo una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 (a) y 405 (b) nm, utilizando una sonda de reflexión y una esfera de integración, respectivamente. También se presenta en la Figura 7–55a el espectro PL correspondiente a un vidrio dopado con Tm_2O_3 obtenido por fusión-enfriamiento. Los espectros de PL de los vidrios muestran un pico amplio que se extiende desde 470 a 700 nm con una intensidad máxima de ~ 502 nm. Sin embargo, la emisión de iones Tm^{3+} no se ve claramente ya que la emisión de PL por debajo de 475 nm se redujo debido al filtro amarillo utilizado para atenuar la intensidad de la fuente de excitación. Para confirmar que los iones Tm^{3+} emiten y determinar su papel en los espectros de PL obtenidos de los vidrios, la emisión de PL se volvió a medir usando una esfera de integración para recolectar todas las emisiones de los vidrios, como se observa en la Figura 7–55b. En este caso, los espectros de PL exhiben un pico amplio e intenso a ~ 495 nm junto con un pico angosto de baja intensidad a ~ 450 nm; la combinación de ambos picos cubre todo el espectro visible desde 425 a 700 nm mostrando un color de emisión blanco, como se muestra en el recuadro de la Figura 7–55a. Por lo tanto, los vidrios tienen las emisiones características debidas a las transiciones electrónicas $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ a 450 nm (azul) de los iones Tm^{3+} . Sin embargo, es importante remarcar que el pico amplio e intenso entre 475 y 700

nm es completamente diferente al correspondiente a los vidrios dopados con Tm^{3+} obtenidos por el método convencional (fusión-enfriamiento) [119,161], que emiten luz azul (indicado como FE en el recuadro de la Figura 7-55a).

De acuerdo con la literatura, la emisión de PL de los vidrios dopados con Tm_2O_3 es similar a la de los vidrios dopados con puntos cuánticos de carbono luminiscentes (PQC) [189,190]. Éstos constan de un pico ancho de tipo gaussiano con una posición de pico máxima que depende del tamaño de los puntos de carbono. Por lo tanto, la amplia emisión de PL a 475–700 nm puede deberse al carbono residual, en particular a los enlaces C=C y C=O encontrados en la matriz vítrea de los componentes orgánicos utilizados durante la síntesis, como lo corroboran los resultados de EDX, FT-IR y XPS. Además, se ha informado que las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ son responsables de la emisión característica de los materiales dopados con carbono, correspondientes a los enlaces C=C y C=O [191]. Por ejemplo, Ma y cols. [189] informaron sobre la síntesis de vidrios de borosilicato de sodio dopados con PQC obtenidos mediante la ruta sol-gel, donde encontraron que la intensidad de PL dependía de la longitud de onda de excitación (360-480 nm), siendo máxima en $\lambda_{ex} = 480$ nm para una concentración de entre 5 y 70% en peso de PQC. Además, la emisión máxima se desplazó a longitudes de onda más largas (560–600 nm), aumentando la concentración (20–70 % en peso de PQC). Este desplazamiento hacia el rojo se asignó a los grupos funcionales de la superficie de los PQC. En virtud de lo mencionado, la emisión característica emitida por los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 en esta tesis corresponde a los iones Tm^{3+} y los remanentes de carbono dentro de la matriz vítrea. Además, por los dos métodos utilizados (la sonda de reflexión y esfera de integración), la emisión de los vidrios se vuelve más intensa a medida que aumenta la cantidad de Tm_2O_3 , siendo máxima en 0.75% mol de Tm_2O_3 , mientras que con la cantidad de 1% mol, la intensidad disminuye a un valor que es incluso más bajo que el vidrio con 0.10% mol de Tm_2O_3 , dicho comportamiento se puede explicar de la siguiente manera. En primer lugar, con un bajo contenido de dopaje, los iones Tm^{3+} se comportan como activadores y sensibilizadores, es decir, los vidrios absorben energía óptica y parte de ésta es liberada como emisión azul (~450 nm), mientras que el resto de la energía absorbida es cedida a las especies de carbono que potencian su emisión (475–700 nm), cuya emisión de carbono es originada por las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Además, la adición de Tm_2O_3 aumenta la concentración de especies de carbono formadas dentro del vidrio, principalmente enlaces C=C, como lo confirma

XPS, lo que contribuye significativamente a la intensidad de PL de los materiales. En segundo lugar, con un alto contenido de dopaje, la distancia internuclear entre los iones Tm^{3+} adyacentes se reduce, aumentando sus interacciones. Por lo tanto, para una concentración de dopaje superior a 0.75% mol Tm_2O_3 , la energía absorbida se trasfiere a través de relajaciones cruzadas en lugar de emitirse. Este efecto se conoce como concentración de extinción de iones RE [7].

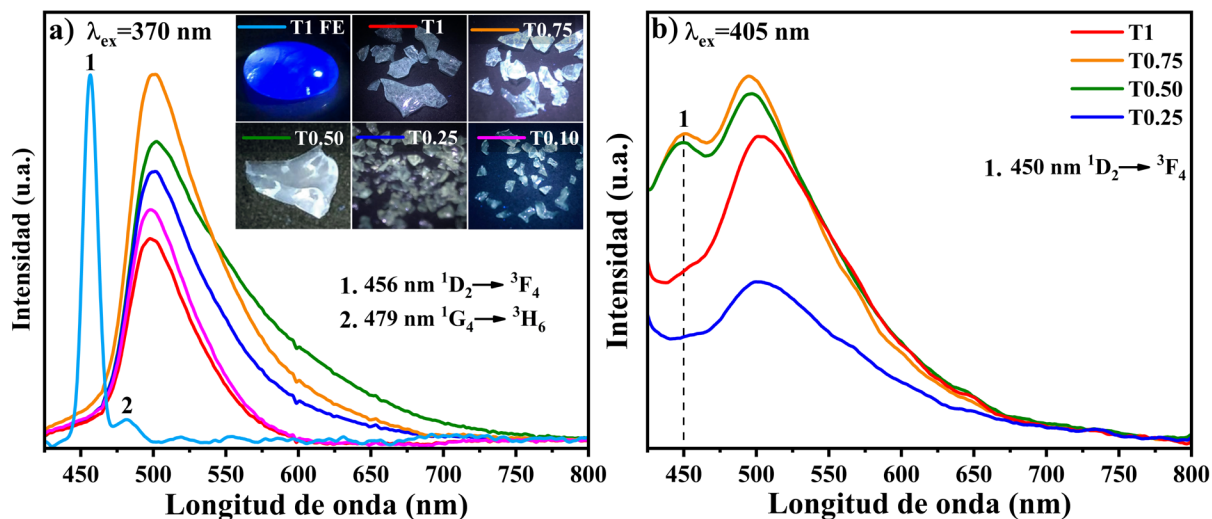


Figura 7-55. Espectros de PL de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 (a) y 405 (b) nm. Las imágenes insertadas muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz n-UV de 370 nm. Se utiliza como referencia un VBFE-2 dopado con Tm_2O_3 con 1% mol.

Para comparar cuantitativamente el color de PL emitido de los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 , se calcularon las coordenadas de cromaticidad del color (x,y) utilizando el método propuesto por el sistema Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). La Figura 7-56 muestra las coordenadas CIE calculadas a partir del espectro de PL de cada material utilizando la esfera de integración, estos valores son (0.33, 0.34), (0.32, 0.33), (0.31, 0.33) y (0.32, 0.34) para los vidrios con 0.25, 0.50, 0.75 y 1% mol de Tm_2O_3 , respectivamente. Como se observa, las coordenadas CIE para el vidrio con 0.25% mol están cerca de la región de color blanco (0.33, 0.33) y se desplazan a la región blanco-azul (0.32, 0.34) a medida que aumenta la cantidad de Tm_2O_3 , ya que las transiciones del Tm^{3+} son más prominentes. Además, se calculó la temperatura de color correlacionada (CCT) utilizando la correlación propuesta por McCamy [192] y considerando las coordenadas CIE (x, y) y $n = (x - 0.332)/(y - 0.186)$:

$$\text{CCT} = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.2n + 5520 \quad (12)$$

Los valores de CCT obtenidos son 5609, 6113, 6646 y 6073 K para 0.25, 0.50, 0.75 y 1% mol de Tm_2O_3 , respectivamente. Los valores CCT están por encima del color blanco frío (>5000 K) y son similares a los correspondientes a los materiales de borosilicato dopados con $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ que tienen valores CCT de 5290 a 10 477 K bajo $\lambda_{\text{ex}} = 348$ nm [193]. Además, se calculó el índice de rendimiento cromático (IRC) para determinar la calidad de la luz emitida por los vidrios empleando el programa computacional *ColorCalculator* de OSRAM SYLVANIA Inc. [194], dando un IRC de ~ 88 en todos los casos. Este valor es considerablemente mayor que el correspondiente a los vidrios de borosilicato dopados con puntos de carbono (IRC = 78) [189] y es similar al reportado para los vidrios de borosilicato dopados con Eu^{2+} (IRC = 90) [195]. Por otro lado, el rendimiento cuántico (QY) del vidrio dopado con 0.75% mol de Tm_2O_3 fue obtenido empleando el método absoluto, es decir, la relación entre el número de fotones emitidos (E) y el número de fotones absorbidos (L) [196]. Para esto, se calculó el QY utilizando la siguiente Ecuación:

$$QY = \frac{E}{L} * 100\% = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} * 100 \quad (13)$$

Donde L_a y L_c son la dispersión integrada de la luz de excitación en la esfera sin y con la muestra, mientras que E_a y E_c son la dispersión integrada de la luz de emisión en la esfera sin y con la muestra. Como se muestra en la Figura 7-57, el QY es del 12.3% para el vidrio con 0.75% mol, el cual es el vidrio con la emisión más alta. Este valor es comparable a los valores QY reportados para vidrios dopados con elementos lantánidos. Por ejemplo, se obtuvo un QY de 10.7 [197] y 13.5% [198] para vidrios de borato dopado con Eu^{3+} y de borosilicato co-dopado con $\text{UO}_2^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, respectivamente. Finalmente, es importante señalar que las propiedades de PL de los materiales se midieron dos veces, la primera vez al final de su síntesis y después de 6 meses de almacenamiento, y se encontró satisfactoriamente que la intensidad de PL se mantuvo estable durante ese tiempo. Por lo tanto, los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 desarrollados en este trabajo tienen propiedades luminiscentes adecuadas para su uso como fósforos en dispositivos emisores de luz blanca.

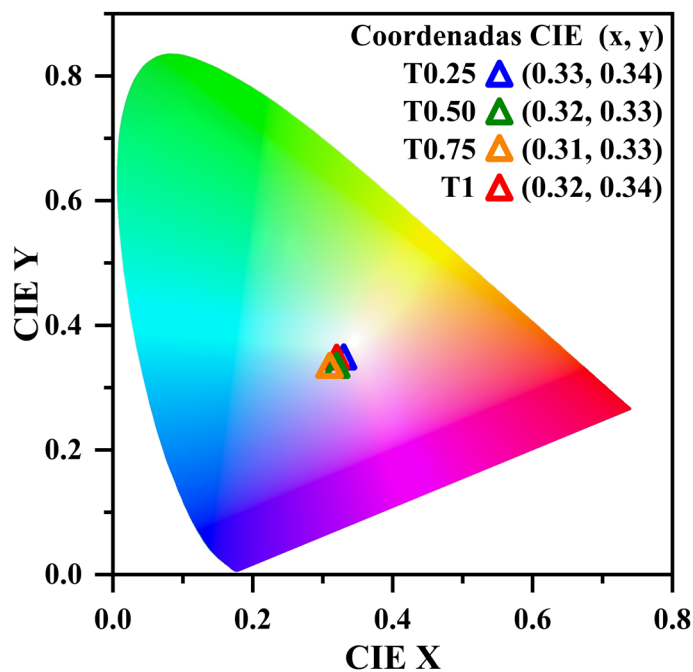


Figura 7-56. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-2 con diversos contenidos de Tm_2O_3 (% mol).

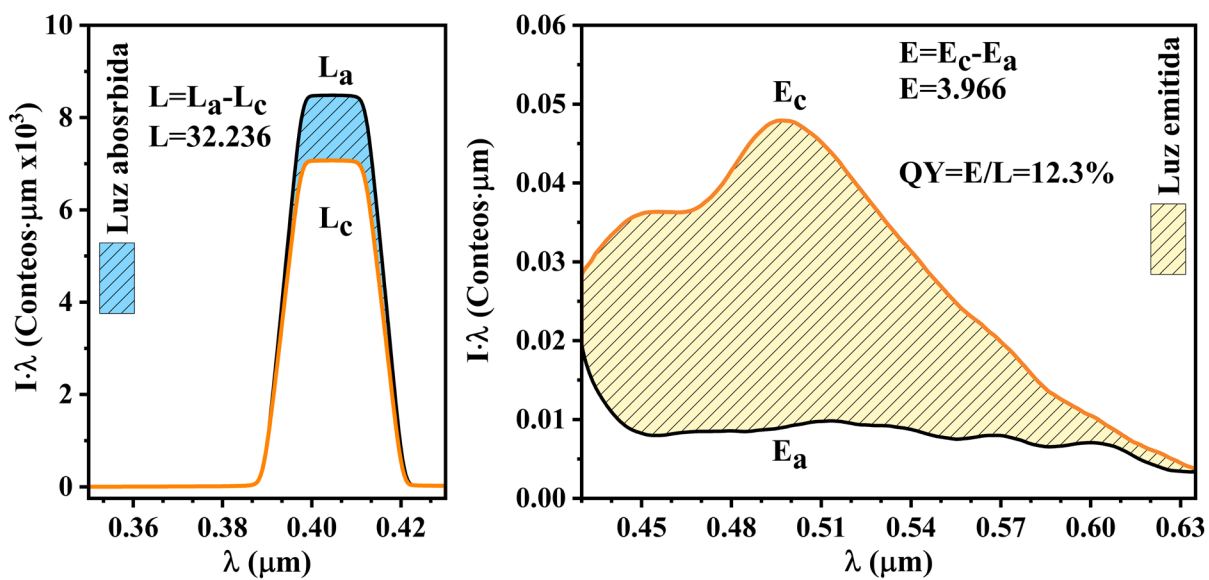


Figura 7-57. Espectros de excitación (L) y emisión (E) del vidrio con 0.75% mol de Tm_2O_3 registrados a TA utilizando una esfera integración.

Conclusiones de la sección 7.2.3.1

1. Se desarrolló un método sencillo de síntesis sol-gel para obtener vidrios de borosilicato dopados con Tm_2O_3 que presentan luminiscencia blanca por primera vez.
2. La adición de Tm_2O_3 cambió la densidad aparente de los vidrios debido a su alto peso molecular y su efecto modificador de red.
3. Los vidrios obtenidos mostraron una naturaleza predominantemente amorfa con algunos cristales de tamaño nanométrico de las fases de ácido bórico y óxido de boro.
4. De acuerdo con los resultados de FT-IR, la adición de Tm_2O_3 aumentó el contenido de ONP, debido a que aumenta la intensidad de los grupos $[\text{BO}_3]$, Q^I y Q^0 .
5. La intensidad del pico centrado a 450 nm, que corresponde a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ del ion Tm^{3+} , aumentó cuando se agregó una mayor cantidad de Tm_2O_3 , alcanzando un máximo con 0.75 % mol.
6. Los vidrios con Tm_2O_3 presentaron coordenadas CIE alrededor de 0.31-0.33, las cuales representan una emisión cercana al color blanco.
7. La emisión blanca fue debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los enlaces C=C y C=O detectadas en los espectros de XPS de C 1s.
8. Los datos calculados de CCT (5600-6650 K), IRC (~88) y QY (12.3%) de los vidrios dopados con Tm_2O_3 demostraron que estos materiales son prometedores candidatos para aplicaciones ópticas, como almacenamiento óptico de alta densidad y fósforos en aplicaciones de iluminación de estado sólido.

7.2.3.2 Efecto del contenido de CaO en los vidrios base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Los vidrios de la serie VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 presentaron excelentes propiedades, pero se ha descrito en la literatura que el incorporar óxidos modificadores de red disminuye la conectividad de la red de vidrio debido a la doble carga de cationes en los óxidos y reduce las pérdidas fonónicas. Es por este motivo que se decidió incorporar CaO para observar la influencia que tiene este óxido sobre las propiedades cristalinas, estructurales y ópticas. A continuación, se muestran los resultados de DRX y FT-IR de los vidrios de borosilicato dopados con Tm_2O_3 y con diversos contenidos de CaO que presentan la siguiente formulación: $(85.25-x)\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.75\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}x\text{CaO}$, donde $x = 0, 5, 10$ y 15 .

Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO se muestran en la Figura 7-58. Se observa que todos los vidrios exhiben predominantemente la naturaleza amorfa con el típico halo amplio a $\sim 23^\circ$ en 2θ y la aparición de otro halo de menor intensidad entre los 40 y 50° en 2θ . El primer halo corresponde a las difracciones de los tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]^-$ de corto alcance en la estructura del vidrio [101,177], mientras que el segundo corresponde a los grupos borato. Además, se detectaron reflexiones con intensidad débil correspondientes a las fases de ácido bórico (H_3BO_3 , JCPDS:030-0199) y óxido de boro (B_2O_3 , JCPDS:013-0570), tal como se explicó en los patrones de DRX de los vidrios sin CaO de la sección anterior. Por otra parte, se observa que los picos de difracción de ambas fases desaparecen con la adición de CaO. Lo anterior se atribuye a que con la adición de un óxido modificador a la red vítrea se logra incorporar una mayor cantidad de B_2O_3 a la red cristalina, debido a que el CaO provee a la red una mayor cantidad de ONP permitiendo la conversión de grupos $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$. Además, se observa que a medida que se añade una mayor cantidad de CaO, el halo amorfo disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente hacia mayores grados en 2θ [7,140]. Lo anterior se atribuye a que el CaO podría romper los OP de los enlaces Q^4 , Q^3 y Q^2 de los tetraedros de silicio. Como resultado, se forma una mayor cantidad de ONP de los enlaces Q^1 y Q^0 que se detectan en estos ángulos de 2θ . Cabe destacar que la transparencia de los vidrios se vio afectada por la incorporación de contenidos con 10 y 15% mol de CaO, lo que podría indicar la presencia de fases con cristales de tamaño nanométrico que mediante DRX no se pudieron detectar. En resumen, se puede mencionar que los vidrios con CaO son mayormente

amorfo en comparación aquellos vidrios de la serie VBSG-2, debido a que no se encontraron fases cristalinas mediante DRX, para observar la estructura de estos vidrios a continuación se describe el análisis de FT-IR de éstos.

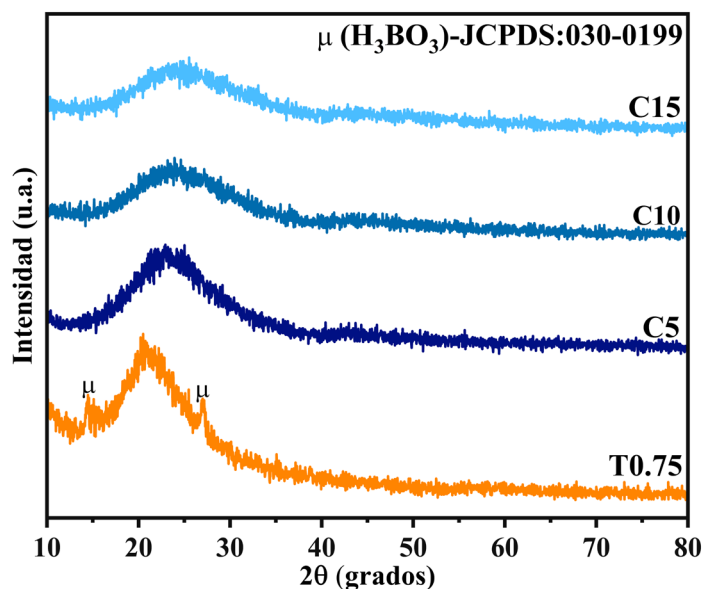


Figura 7-58. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (% mol).

Espectroscopia por transformada de Fourier

El efecto del contenido de CaO sobre la estructura de los VBSG-3 se ve reflejado en los espectros de FT-IR de la Figura 7-59. Los detalles de las bandas identificadas en los espectros de FT-IR se enumeran en la Tabla 17. Estos espectros muestran un grupo de bandas sobrepuestas entre 1210 y 790 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces Q^n de los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ con n oxígenos [140], mientras que las bandas de 1395 , 1220 , 1123 , 1045 , 940 y 795 cm^{-1} están relacionadas con los grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$. Así mismo, la banda a 670 cm^{-1} está relacionada a los enlaces Si-O-B y la centrada a 595 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-O [7]. Cuando se añade CaO se pueden observar cambios en las bandas centradas a 1050 , 1120 , 1210 , 940 , 790 y 670 cm^{-1} que sufren un desplazamiento hacia menores números de onda, mientras que la intensidad de absorción de estas bandas se ve disminuida a medida que el CaO es añadido hasta 10% mol. El efecto más evidente se observa en la banda centrada a 940 cm^{-1} . Por otra parte, con la adición de 15% mol de CaO la intensidad de absorción de las bandas centradas a 1120 y 1210 cm^{-1} permanece prácticamente constante, mientras que la intensidad de las bandas a 1050 , 940 , 790 y 670 cm^{-1} incrementa nuevamente. Por otro lado, la intensidad de absorción

de la banda centrada a 1395 cm^{-1} disminuye con la adición de 5% mol de CaO, mientras que a medida que se incorpora una mayor cantidad de CaO la intensidad de esta banda aumenta y se desplaza hacia mayores números de onda. Los cambios en la estructura de estos vidrios se deben a 3 factores: primeramente, podría deberse a que la fase H_3BO_3 no se presenta en los vidrios con CaO, como resultado se observa la clara disminución de la intensidad de las bandas centradas a 1395 y 940 cm^{-1} que corresponden a los grupos $[\text{BO}_3]$ y que se asocian a esta fase. En segundo lugar, la adición del óxido modificador de red a la matriz de vidrio, en este caso CaO, produce la ruptura de los enlaces Q^4 , Q^3 y Q^2 (OP), como resultado la absorción de las bandas de los enlaces Q^1 y Q^0 (ONP) aumenta gradualmente en intensidad y amplitud [140]. En tercer lugar, la adición de CaO produce un exceso de ONP en la matriz de vidrio promoviendo que la anomalía bórica ocurra en dirección opuesta, es decir algunos grupos $[\text{BO}_4]^-$ se transforman en unidades $[\text{BO}_3]$. El comportamiento anterior se podría explicar de la siguiente forma; la matriz de estos vidrios presenta estructuras tetraborato o diborato que están formadas por grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$, véase la Figura 2–9 en la sección de los antecedentes. Cuando se incrementa el contenido de CaO, dichas estructuras se rompen para lograr introducir una mayor cantidad de CaO, en consecuencia, se forman estructuras boroxol las cuales están compuestas solamente de grupos $[\text{BO}_3]$, éstas a su vez tienen enlaces B–O–Ca con ONP que interrumpen la red vítrea [7].

Tabla 17. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO (% mol).

Número de onda (cm^{-1})	Modos vibracionales	Ref.
<595	Deformación de enlaces Si–O	[137]
670	Vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B y B–O–B.	[137,138]
795	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de unidades $[\text{BO}_4]^-$.	[6,139]
940	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^1), enlaces B–O de unidades $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,137,139]
1045	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^2) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1123	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^3) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1220	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^4) y vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[7,140]
1388	Vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[7]
1495	Enlaces C=C asimétricos.	[6,7]
1635	Vibración fundamental de los enlaces B–OH.	[6]
2910-2980	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H	[171]
3300	Vibración de enlaces O–H.	[6,171]

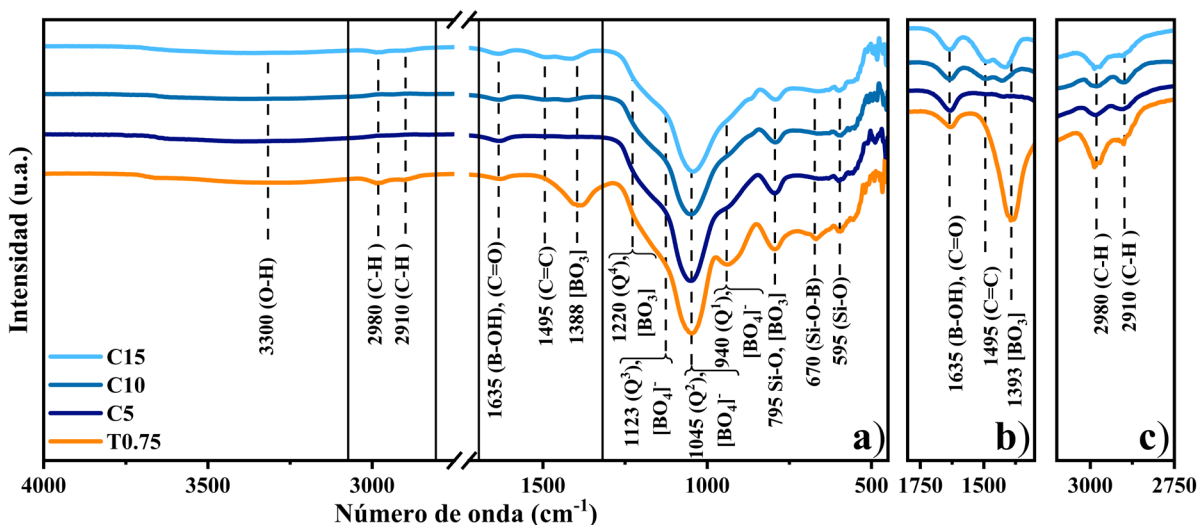


Figura 7–59. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferente contenido de CaO (%mol).

Adicionalmente, en estos espectros se encontraron cuatro bandas asociadas al material orgánico remanente de los precursores empleados durante la síntesis [6,171]. En la Figura 7–59c se observan dos bandas centradas a 2980 y 2910 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C–H. La intensidad de dichas bandas disminuye con la adición del 5% mol de CaO, mientras que con mayores contenidos las bandas permanecen sin cambios considerables. En la Figura 7–59b se muestran dos bandas, la primera está localizada a 1495 cm^{-1} , la cual corresponde a los enlaces C=C y cuya intensidad disminuye con la adición de 5% mol de CaO, mientras que con mayores cantidades la intensidad aumenta ligeramente. La segunda banda corresponde a los enlaces C=O que se encuentra ubicada 1635 cm^{-1} , la cual no muestra cambios significativos en todos los vidrios de esta serie. La presencia y aumento de la intensidad de dichas bandas se deriva desde la síntesis de los vidrios, específicamente durante la formación de la solución inicial, debido a lo siguiente: para lograr incorporar CaO a los vidrios se empleó una solución de metóxido de calcio ($\text{CaC}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) con una relación molar 1:30, dicha solución tiene un contenido de carbono de aproximadamente 30% mol. Este contenido de carbono se incorpora parcialmente al vidrio y es directamente proporcional al contenido de CaO que se requiere adicionar, es decir, al incrementar el contenido de CaO en los vidrios se incrementa la cantidad de carbono debido a la solución empleada durante la síntesis. Los resultados obtenidos en este estudio de FT-IR son prometedores, ya que el contenido de carbono es un factor importante para

lograr la emisión de luz blanca, de acuerdo con los resultados obtenidos en los vidrios de la VBSG-2 dopados con Tm_2O_3 .

Espectroscopia de UV -Visible

La Figura 7–60 muestra la absorción óptica de los vidrios de la serie VBSG-3 con adiciones de CaO, para ello se utilizó la función Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) (ecuación 7). Se observa que el borde de absorción del vidrio con 5% mol de CaO comienza alrededor de los 300 nm, el cual es menor al del vidrio sin CaO, que se ubica a 370 nm. Por otra parte, el borde de absorción de los vidrios con 10 y 15% mol de CaO aumenta a 650 y 850 nm, respectivamente. Además, estos espectros muestran cuatro picos a 353.1, 467.9, 688.5 y 790.0 nm relacionados con las transiciones electrónicas del estado basal $^3\text{H}_6$ a los estados excitados $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_3$ y $^3\text{H}_4$ del Tm^{3+} , respectivamente [122,161]. Por otro lado, se observa que los espectros de los vidrios con 0, 5 y 10% mol de CaO muestran un borde de absorción de comportamiento característico al de los vidrios de la serie VBSG-2 [199,200], sin embargo, el vidrio con mayor contenido de CaO (15% mol) tiene un borde de absorción amplio y descendente con que cubre la mayoría de las longitudes de onda del espectro visible. Este comportamiento es similar a los materiales con PQC. Por ejemplo, Josph y Thomas en 2022 [201] reportaron PQC con tamaños promedios de entre 4 a 10 nm, los cuales presentaron espectros de absorción con un pico máximo a 270 nm que corresponde a las transiciones del estado basal de los electrones de carbono, como se observa en la Figura 7–61. Cabe mencionar que los PQC reportados por esos autores exhiben un amplio borde de absorción debido a que tienen una distribución de tamaño de partícula amplio, ya que se sabe que el tamaño de los PQC determina su borde de absorción y su brecha de energía, la cual disminuye gradualmente a medida que aumenta el tamaño de los PQC. Por este motivo, los PQC de diferentes tamaños de partículas tienen diferentes espectros de excitación y emisión [92]. En virtud de lo informado en los resultados de FT-IR, se puede indicar que los vidrios con alto contenido de CaO (15% mol) podrían presentar un alto contenido de carbono en forma de puntos cuánticos, lo que podría explicar el amplio borde de absorción, a su vez, este efecto se corrobora con los resultados de FT-IR.

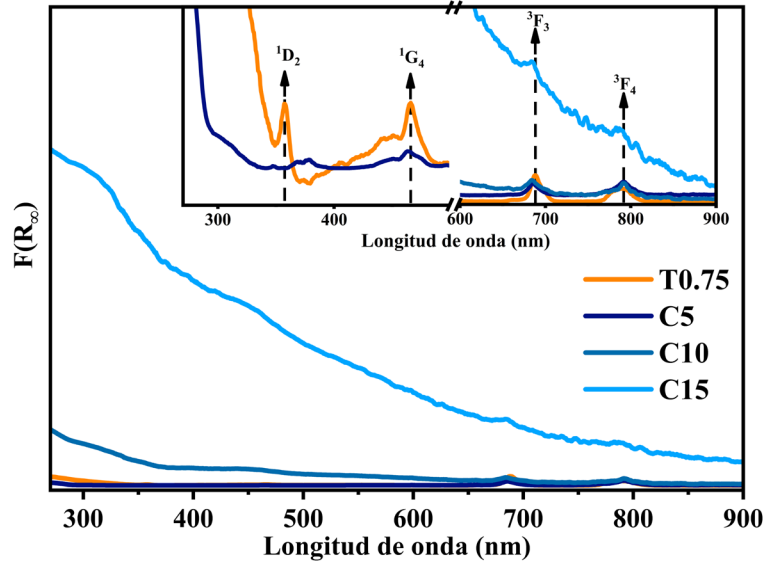


Figura 7–60. Espectros de absorción obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (%mol).

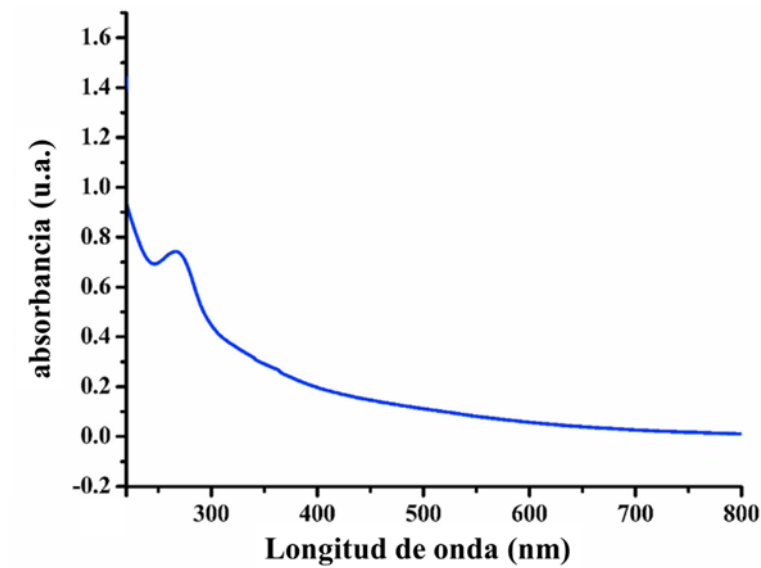


Figura 7–61. Espectros de absorción de PQC reportados por Joseph y Thomas en 2022 [201].

Por otra parte, se calculó la E_g de los vidrios con diferente contenido de CaO mostrados en la Figura 7–62, obteniéndose valores de 3.48, 3.48, 3.39 y 3.0 eV para los vidrios con 0, 5, 10 y 15% mol de CaO, respectivamente. Se observa que la E_g disminuye con la adición de CaO, debido a que el CaO promueve la formación de ONP en la red, tal como se mostró en los análisis FT-IR. El comportamiento anterior se debe a dos razones, la primera se debe al hecho de que la E_g de los vidrios de borato (< 3 eV) tiene un valor menor a los vidrios de silicato (> 4 eV), ya que al introducir CaO a la red la cantidad de SiO_2 se ve disminuida, mientras que la cantidad de

B_2O_3 permanece constante. La segunda razón se debe a que el CaO aporta una mayor cantidad de ONP que promueve al aumento del máximo de la banda de valencia y que ésta se desplace hacia la banda de conducción a medida que aumenta el contenido de CaO, como resultado la E_g disminuye [6,7,188]. Un análisis similar en vidrios de borosilicato dopados con Sm^{3+} fue reportado por Ceniceros-Orozco y cols. en 2022 [7], donde se reportó que la E_g disminuye medida que se agrega CaO.

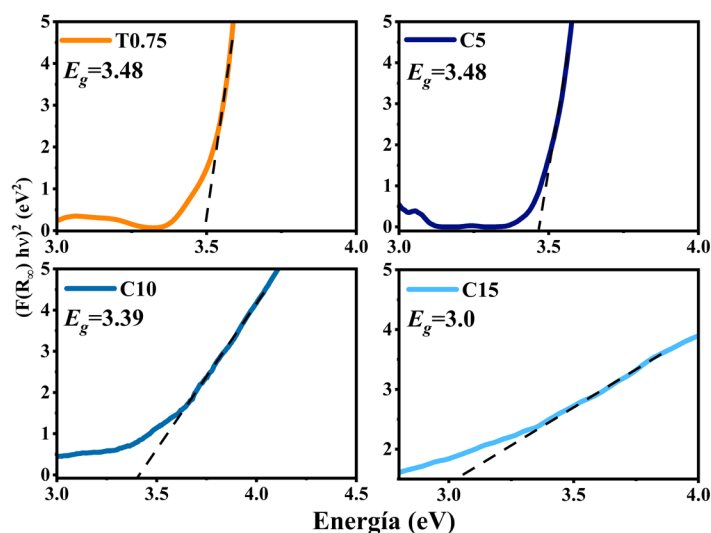


Figura 7–62. E_g de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (% mol).

En base a lo anterior, se infiere que los vidrios de la serie VBSG-3 con 5 o 10% mol de CaO son los candidatos más prometedores para su utilización en aplicaciones luminiscentes, como dispositivos emisores de luz blanca. Lo anterior debido a que estos vidrios exhiben una notable transparencia en la mayor parte del espectro visible, la cual es un requisito indispensable para su uso en tales dispositivos.

Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de PL de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO fueron adquiridos a TA con una esfera de integración y una fuente de excitación de longitud de onda de 370 nm, véase la Figura 7–63a. Los espectros muestran 3 picos de emisión centrados a 450, 509 y 537 nm que corresponden a dos transiciones electrónicas: la primera corresponde a las transiciones electrónicas $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (emisión azul) de los iones Tm^{3+} [119,199], mientras que las restantes corresponden a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (emisión verde) de los enlaces C=O y C=C del material orgánico remanente que podría estar incorporado en la matriz vítrea en forma de

PQC [183,190,197]. La combinación de ambas emisiones cubre la mayor parte del espectro visible, desde 425 a 700 nm mostrando una emisión de color blanca. Esta emisión cambia desde el cian hacia el azul a medida que se incorpora CaO, como se muestra en el recuadro de la Figura 7-63b. Como se mencionó en el análisis de FT-IR de estos vidrios, el contenido de carbono se ve incrementado cuando se añade una mayor cantidad de CaO, por lo tanto, la cantidad de PQC en los vidrios se verá modificada, así como sus propiedades luminiscentes. En los espectros de los vidrios con 5% mol de CaO se aprecia que la intensidad aumenta, luego con mayores cantidades de CaO (10 y 15% mol) la intensidad disminuye. El efecto a bajas concentraciones de CaO (5% mol) podría atribuirse a tres factores: (1) hay una menor pérdida de energía mediante relajaciones cruzadas entre los iones Tm^{3+} , dado que el CaO rompe la red vítrea que podría adecuar la distancia entre los Tm^{3+} promoviendo una mayor luminiscencia [6,151], (2) aumento de la absorción de la luz debido a que se incrementó el contenido de los PQC dentro de la matriz vítrea [92,189,199], (3) efecto sensibilizador por parte de los iones Tm^{3+} , ya que estos iones logran absorber energía óptica, la cual se reparte de dos formas, una parte la pueden liberar como emisión azul (~ 450 nm), debido a las propias transiciones del Tm^{3+} , mientras que el resto de energía absorbida puede ser transferida a las especies de carbono que potencian la emisión (475-700 nm) originada por las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Por otra parte, el efecto con altas cantidades de CaO (10 y 15% mol) se atribuye a 2 factores: (1) aumento de las pérdidas fonónicas debido a la disminución del reforzamiento de la red vítrea por la transformación de los grupos $[BO_4]^-$ a $[BO_3]$ [6,7,202]; y (2) aglomeración de los PQC que promueve las recombinaciones no radiativas y como resultado ocurren las pérdidas de luminiscencia [203,204]. Los comportamientos que involucran a los PQC han sido reportados por Ge y cols. en 2021 [205], donde informaron que la luminiscencia aumenta considerablemente con el contenido de PQC (1-20 mg/mL), sin embargo, la intensidad disminuye con mayores concentraciones (25 y 30 mg/mL) debido a que aumentan las interacciones entre los PQCs vecinos. Esto promueve a que haya reabsorción de energía la cual origina recombinaciones no radiativas, este efecto se aprecia en la Figura 7-64.

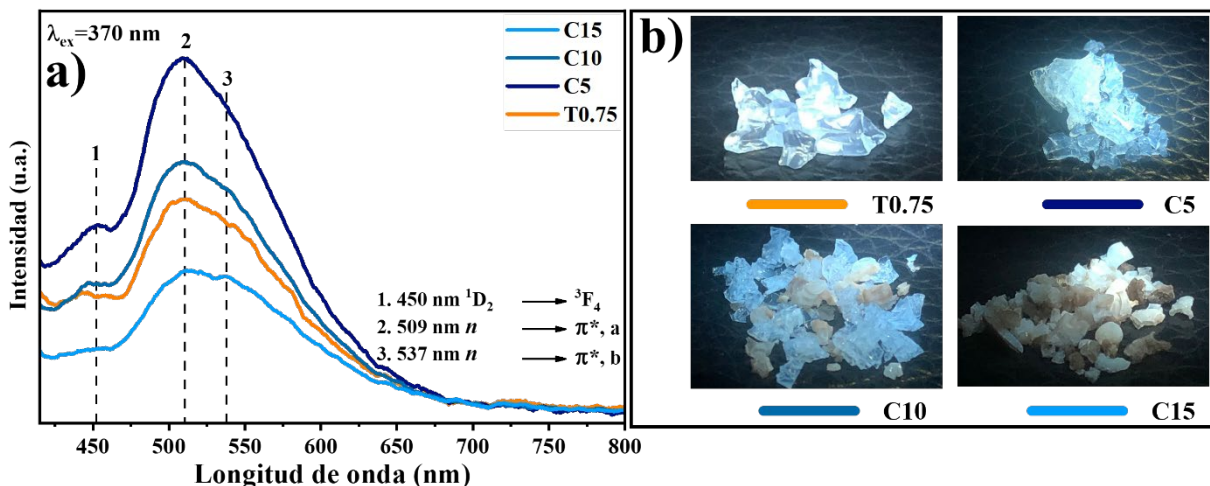


Figura 7–63. Espectros de PL (a) e imágenes (b) de los vidrios de la serie VBSG-3 con diferentes contenidos de CaO (% mol) analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 nm. Las imágenes muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz UV de 370 nm.

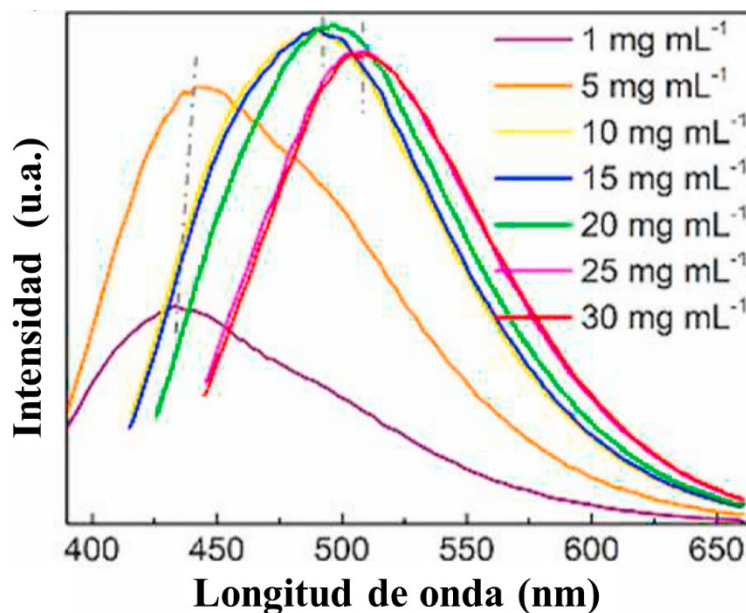


Figura 7–64. Espectros de PL de una solución de etanol con diferentes contenidos de PQC reportados por Ge y cols. en 2021 [205].

Para observar cuantitativamente el color de PL emitido, se calcularon las coordenadas CIE mostradas en la Figura 7–65 a partir de los espectros de PL de cada material utilizando una esfera de integración, obteniéndose los valores de (0.28, 0.37), (0.28, 0.38) y (0.29, 0.41) para los vidrios con 5, 10 y 15% mol de CaO, respectivamente. Como se observa, las coordenadas

CIE de estos vidrios están alrededor de la región de color cian (0.27, 0.37) y a medida que se aumenta la cantidad de CaO las coordenadas de estos vidrios se desplazan hacia el verde (0.29, 0.41), ya que las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los enlaces C=O y C=C son más prominentes. También se calculó la CCT utilizando la correlación propuesta por McCamy [192] de la ecuación 12. Los valores de CCT obtenidos son 7694, 7570 y 6908 K para 5, 10 y 15% mol de CaO, respectivamente. Los valores CCT están por encima del color blanco frío (>5000 K) y son similares a los materiales dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ que tienen valores CCT de >6000 bajo $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ reportados por Lozano y cols. en 2020 [206].

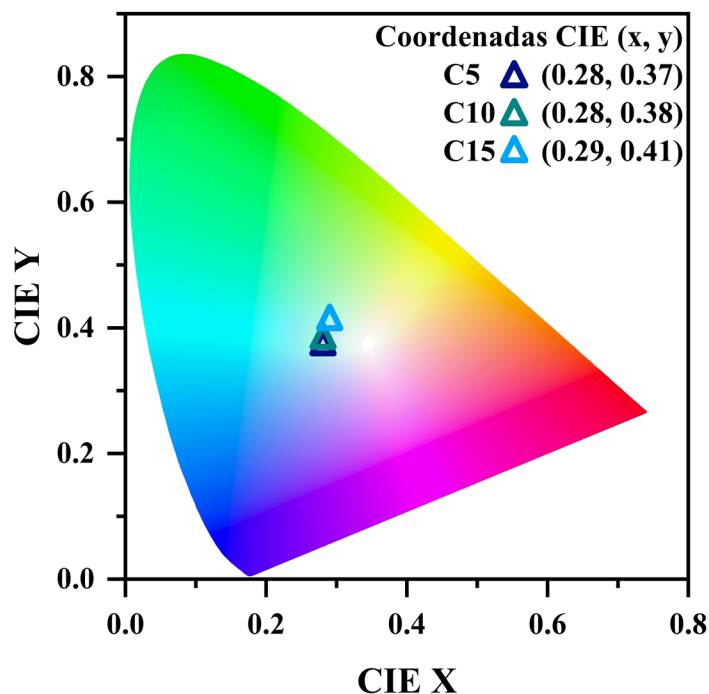


Figura 7–65. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO (% mol).

Es importante resaltar que los materiales que contienen CaO siguen emitiendo luz incluso después de que la fuente de excitación fue apagada, es decir, presentan luminiscencia persistente o fosforescencia. En este caso, los materiales fosforescentes presentan defectos estructurales, como vacantes de carbono o grupos funcionales, que actúan como trampas para los portadores de carga excitados [12,23]. Al dejar de irradiar a los materiales con la fuente externa de energía, los portadores de carga atrapados regresan a su estado basal y durante el proceso la energía adicional se libera en forma de fotones de luz. En la Figura 7–66 se aprecian los materiales con diversos contenidos de CaO bajo una fuente de luz UV de 360 nm. Cuando

se apaga la luz UV la luminiscencia aún persiste después de unos segundos (ver video en los vínculos en el Anexo 3).

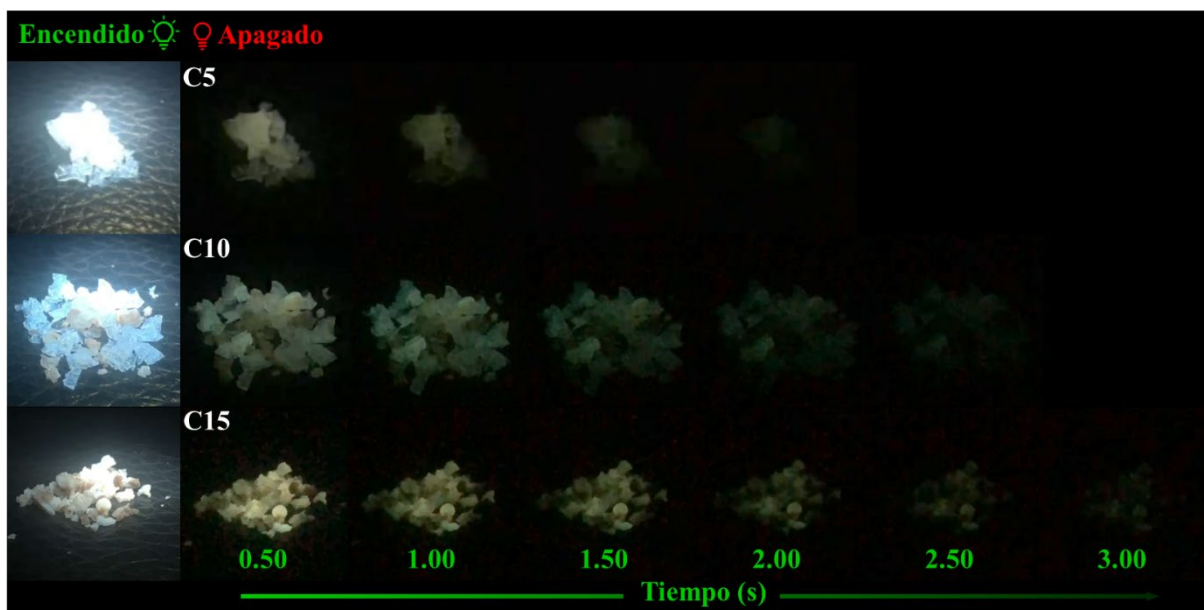


Figura 7-66. Imágenes de las propiedades luminiscentes de los vidrios de la serie VBSG-3 con diversos contenidos de CaO (% mol) bajo una fuente de excitación de 370 nm.

Conclusiones de la sección 7.2.3.2.

1. Los vidrios con incorporación de CaO obtenidos mediante sol-gel mostraron naturaleza totalmente amorfa debido a que se observa el halo característico alrededor de los 23° en 2θ sin la presencia de las fases de ácido bórico y óxido de boro.
2. De acuerdo con los resultados de FT-IR, la adición de CaO aumentó el contenido de ONP, debido a que aumenta la intensidad de los grupos $[\text{BO}_3]$, Q' y Q^0 .
3. El borde de absorción se desplazó hacia mayores longitudes de onda a medida que se adiciona CaO debido a que se incorpora una mayor cantidad de carbono durante la síntesis.
4. La E_g de los vidrios con incorporación de CaO disminuyó debido a que se aumenta el máximo de la banda de valencia por el incremento del contenido de los ONP.
5. La incorporación de 5 y 10% mol de CaO aumentó la intensidad de la PL, siendo el vidrio con 5% mol el que presenta la máxima intensidad.
6. Los vidrios con incorporación de CaO presentaron luminiscencia persistente debido al carbono incorporado.
7. Los vidrios con CaO presentaron coordenadas CIE alrededor de $\sim 0.28-0.38$ correspondientes al color cian.

7.2.3.3 Efecto del contenido de Ga₂O₃ en los vidrios SiO₂-B₂O₃-CaO-Tm₂O₃

Al vidrio de borosilicato de la serie VBSG-3 con 5% mol de CaO se le incorporó óxido de galio (Ga₂O₃) en virtud de las buenas propiedades ópticas que presenta este compuesto. El objetivo fue observar la influencia del contenido del Ga₂O₃ sobre las propiedades cristalinas, estructurales y ópticas de los vidrios de la serie VBSG-4. A continuación se muestran los resultados de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga₂O₃ que presentan la siguiente formulación: (80.25-x)SiO₂-14B₂O₃-0.75Tm₂O₃-5CaO-xGa₂O₃, donde x =0, 2.5, 5, 7.5 y 10% mol.

Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga₂O₃ se muestran en la Figura 7-67. Se observa que todos los vidrios poseen naturaleza amorfa con el típico halo ancho a ~23° en 2θ y otro halo de menor intensidad entre los 38 y 50° en 2θ. El primer halo pertenece a las difracciones de los tetraedros de silicio [SiO₄] de corto alcance en la estructura vítrea [101,177], mientras que el ubicado a mayor ángulo se asocia a los grupos borato unidos con CaO y Ga₂O₃. Además, se aprecia que a medida que se añade Ga₂O₃, la intensidad de los halos amorfos disminuye y se desfasa ligeramente hacia mayores ángulos en 2θ [7,140]. Lo anterior está asociado a que el Ga₂O₃ rompe los OP de los enlaces Q⁴, Q³ y Q² de los tetraedros de silicio. Como consecuencia, se forma una mayor cantidad de ONP de los enlaces Q¹ y Q⁰; para inferir sobre su estructura se realizó un análisis de FT-IR que se presenta a continuación.

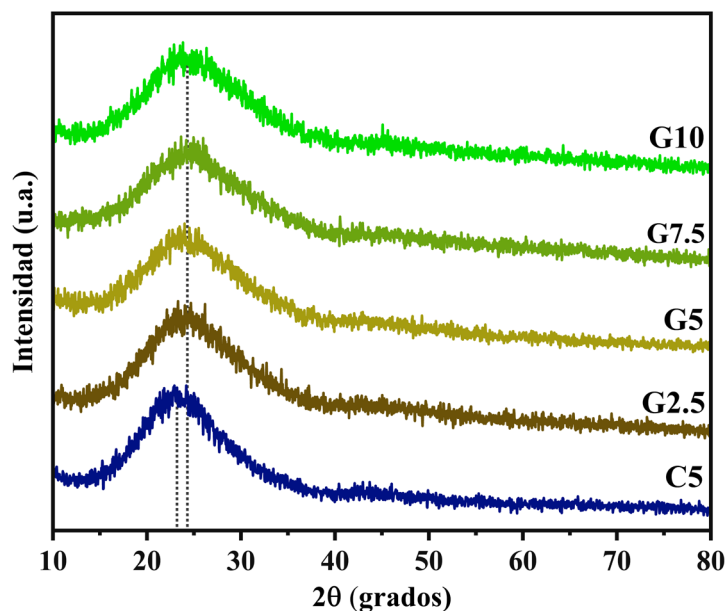


Figura 7-67. Patrones de DRX de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Espectroscopia por transformada de Fourier

La influencia que tiene la incorporación de Ga_2O_3 en la estructura de los vidrios de la serie VBSG-4 se presenta en los espectros de FT-IR de la Figura 7-68. Los datos de las bandas identificadas en los espectros de FT-IR de los vidrios con Ga_2O_3 se enlistan en la Tabla 18. En general, estos espectros muestran un grupo de bandas superpuestas entre 1206 y 796 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones de los enlaces Q^n de los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ con n oxígenos enlazados [140], y a las bandas que están asociadas con los grupos borato $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$. También se muestra la banda a 670 cm^{-1} que está relacionada a los enlaces Si-O-B [7], y finalmente a 595 cm^{-1} está la banda que corresponde a los grupos $[\text{GaO}_4]^-$ que aporta el Ga_2O_3 y a los enlaces Si-O. Se aprecia que a medida que se incrementa el contenido de Ga_2O_3 las bandas sufren un desfase hacia menores números de onda, a su vez, estas bandas experimentan diversos cambios en intensidad, los cuales se enumeran a continuación: (1) aumento de la intensidad de las bandas centradas a ~ 2900 , 1630 , 1391 , 670 y 597 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C-H, a los enlaces superpuestos de B-OH y C=O, a los enlaces sobrepuestos de $[\text{BO}_3]$, a los enlaces Si-O-B y por último a los enlaces traslapados de $[\text{GaO}_6]^-$ y Si-O-M (M=Ca, Tm o Ga), respectivamente, (2) disminución de la intensidad de las bandas ubicadas a 1050 y 948 cm^{-1} que corresponden a los enlaces Q^2 y Q^1 de los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y a los grupos $[\text{BO}_4]^-$. Este complejo comportamiento se explica a continuación: (i) el incremento de los enlaces C-H

y C=O en los espectros podría deberse a que una mayor cantidad del remanente orgánico se incorporó, el cual podría estar formando enlaces de la forma Si–O–C o B–O–C [185,186]. (ii) los grupos $[\text{GaO}_6]^-$ aportan una mayor cantidad de ONP a la red vítrea, esto provoca que las estructuras que contienen grupos $[\text{BO}_4]^-$ (diborato y tetraborato) se conviertan a estructuras más sencillas con grupos $[\text{BO}_3]$ (boroxol) para poder incorporar una mayor cantidad de ONP en la red. En consecuencia, ocurre un aumento de la intensidad de las bandas $[\text{BO}_3]$ [207], mientras que la de las bandas de los grupos $[\text{BO}_4]^-$ disminuye, (iii) los grupos $[\text{GaO}_6]^-$ rompen los enlaces Si–O–Si de los tetraedros Q^2 y Q^1 formando enlaces Si–O–Ga que contienen ONP, como resultado aumenta la intensidad de las bandas de Si–O unidos a otros iones (Si–O–M, M=Ca, Tm o Ga) [9,152,208,209].

Tabla 18. Asignación de los principales picos identificados en los espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-4 con Ga_2O_3 (% mol).

Número de onda (cm^{-1})	Modos vibracionales	Ref.
<595	Deformación de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de unidades $[\text{GaO}_4]$.	[137]
670		[137,138]
796	Vibraciones de flexión de los enlaces Si–O–B y B–O–B.	[6,139]
948	Vibraciones de flexión de enlaces Si–O, vibraciones de flexión de unidades $[\text{BO}_4]^-$.	[7,137,139]
1050	Estiramiento de enlaces Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$ (Q^1), enlaces B–O de unidades $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1121	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^2) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1206	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^2) y enlaces B–O $[\text{BO}_4]^-$ de grupos tetraborato o diborato.	[7,140]
1391	Vibración de estiramiento asimétrico de Si–O–Si de $[\text{SiO}_4]$, (Q^4) y vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[7] [6,7]
1630	Vibración de estiramiento asimétrica de B–O–B en unidades $[\text{BO}_3]$.	[6]
2983-2903	Vibración fundamental de los enlaces B–OH.	[171]
3300	Vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H	[6,171]
	Vibración de enlaces O–H.	

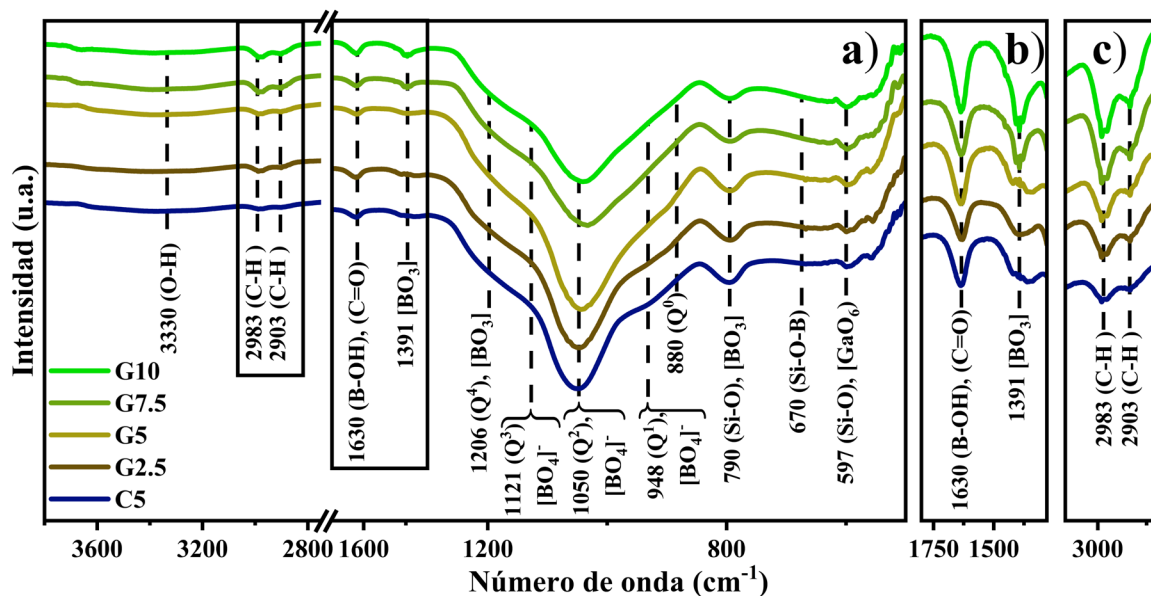


Figura 7–68. Espectros de FT-IR de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Espectroscopia de UV-Visible

La Figura 7–69 muestra la absorción óptica de los vidrios de la serie VBSG-4 con adiciones de Ga_2O_3 usando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) (ecuación 7). Se observa que el borde de absorción sufre diversos cambios a medida que se agrega Ga_2O_3 . El borde de absorción de los vidrios con 2.5 y 5% mol de Ga_2O_3 inicia alrededor de los 750 nm, mientras que el de los vidrios con 7.5 y 10% mol de Ga_2O_3 inicia alrededor de los 800 nm. Además, estos espectros muestran dos picos definidos a 688.5 y 790.0 nm relacionados con las transiciones electrónicas del estado basal $^3\text{H}_6$ a los estados excitados $^3\text{F}_3$ y $^3\text{H}_4$ del Tm^{3+} , respectivamente [122,161]. Por otro lado, se observa que el espectro del vidrio sin Ga_2O_3 muestra un borde de absorción de comportamiento característico al de los vidrios de la serie VBSG-3 [199,200]; sin embargo, los vidrios con diversos contenidos de Ga_2O_3 (2.5 - 10% mol) presentan un borde amplio que cubre la mayor parte del espectro visible. Este comportamiento es similar a los materiales dopados con PQC, los cuales fueron explicados en los vidrios con variación de CaO . De acuerdo con la información presentada en la literatura, se sugiere que los vidrios con Ga_2O_3 podrían contener una cantidad PQC. Lo anterior podría brindar una explicación acerca de la forma que presenta el espectro de absorción, dicha conclusión se respalda mediante los resultados obtenidos mediante la técnica de FT-IR.

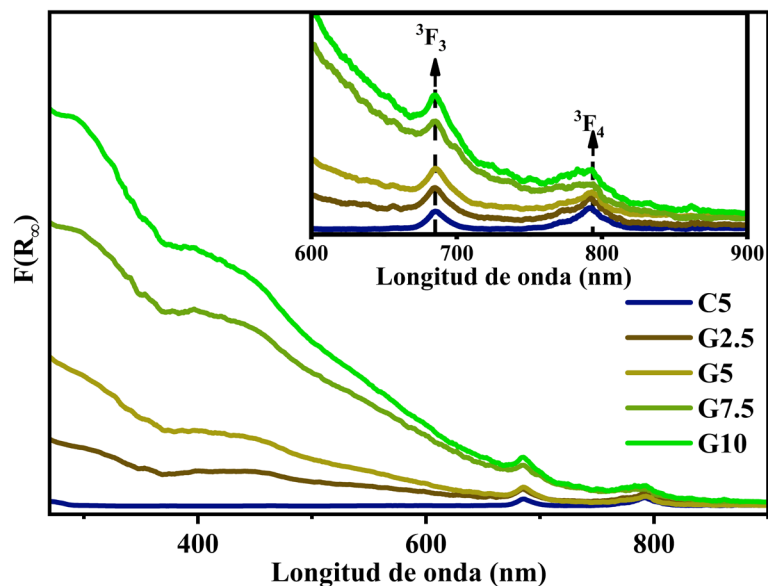


Figura 7–69. Espectros de absorción obtenidos mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Por otro lado, se determinó la E_g de estos vidrios mostrada en la Figura 7–70. Se observa que la E_g de los vidrios de la serie VBSG-4 disminuye con la adición de Ga_2O_3 (3.48 - 3.12 eV). El comportamiento anterior se atribuye a que el Ga_2O_3 aporta una mayor cantidad de ONP en la matriz del vidrio que puede transformar los grupos $[BO_3]$ a $[BO_4]^-$ así como formar enlaces Si–O–Ga con ONP. Esto provoca que el máximo de la banda de valencia incremente, como consecuencia ésta se desplaza hacia la banda de conducción a medida que aumenta el contenido de Ga_2O_3 , reduciendo la E_g . [6,7,188].

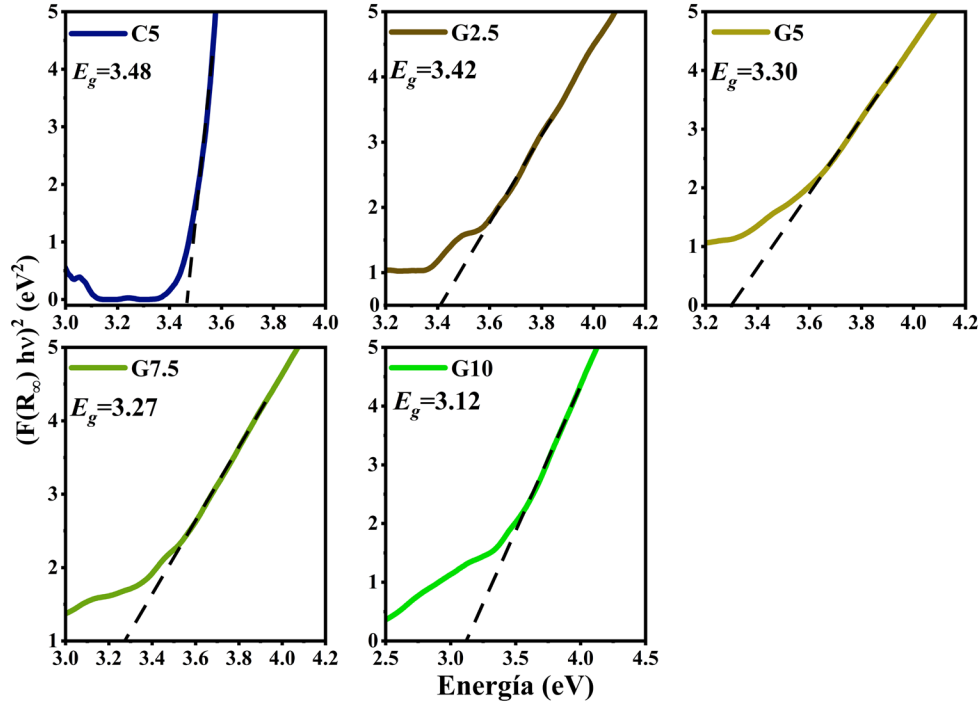


Figura 7–70. E_g de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

Fotoluminiscencia

Los espectros de PL de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga_2O_3 fueron obtenidos a TA con una esfera de integración con una fuente de excitación de longitud de onda de 370 nm, los cuales son mostrados en la Figura 7–71. Los espectros muestran dos picos de emisión centrados a 452 y 509 nm que corresponden a dos transiciones electrónicas de los componentes del vidrio. La primera corresponde a las transiciones electrónicas $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (emisión azul) de los iones Tm^{3+} [119,199], mientras que la segunda corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (emisión verde) de los enlaces C=O y C=C del material orgánico remanente que podría estar incorporado en la matriz vítrea en forma de PQC, tal como se detalló en los materiales con CaO [183,190,197]. De manera general, se observa que los espectros experimentan cambios a medida que se agrega Ga_2O_3 : (1) los espectros se desplazan hacia mayores longitudes de onda, (2) su intensidad disminuye a medida que se agrega Ga_2O_3 . Lo anterior se atribuye al mayor contenido de carbono de dichos vidrios, de acuerdo con los resultados de FT-IR, lo cual promueve a que haya pérdidas por evanescencia, al igual que en los vidrios de la serie SBSG-3 con 15% mol de CaO.

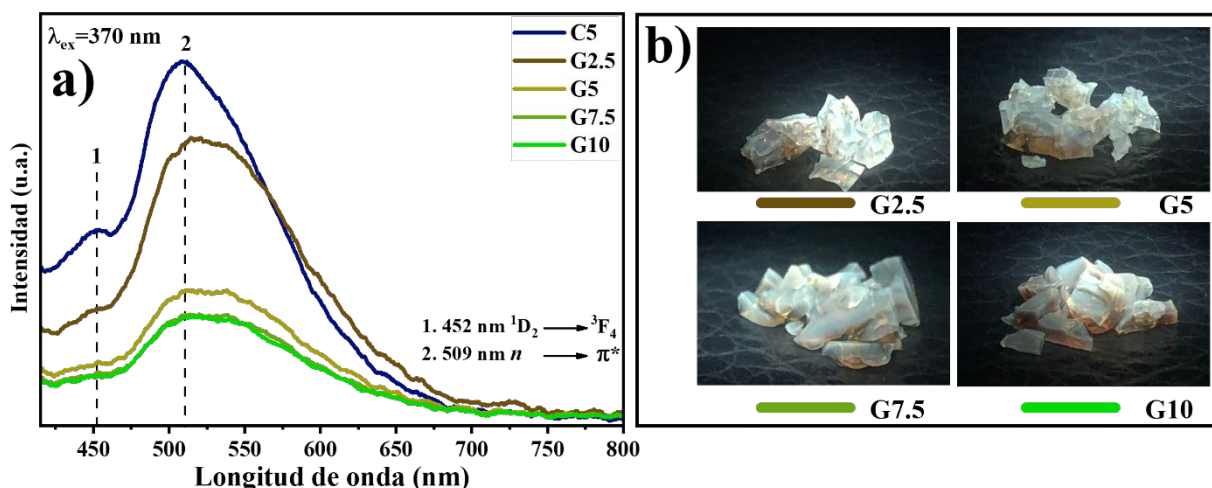


Figura 7–71. Espectros de PL (a) e imágenes (b) de los vidrios de la serie VBSG-4 con diferentes contenidos de Ga_2O_3 (% mol) analizados a TA utilizando una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 370 nm. Las imágenes muestran fotografías de estos vidrios que emiten luz blanca bajo luz UV de 370 nm.

La Figura 7–72 muestra las coordenadas CIE calculadas a partir del espectro de PL de cada material utilizando la esfera de integración. Estos valores son (0.31, 0.41), (0.30, 0.42), (0.30, 0.41) y (0.30, 0.43) para los vidrios con 2.50, 5, 7.50 y 10% mol de Ga_2O_3 , respectivamente. Como se observa, las coordenadas CIE de estos vidrios están alrededor de la región de color blanco-verde (0.33, 0.40) y a medida que se aumenta la cantidad de Ga_2O_3 las coordenadas de estos vidrios se desplazan hacia el verde (0.30, 0.41), ya que las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los enlaces C=O y C=C son más prominentes. También, se calculó la CCT obteniéndose 6220, 6511, 6468 y 6468 K para 2.50, 5, 7.50 y 10% mol de Ga_2O_3 , respectivamente. Los valores CCT están por encima del color blanco frío (>5000 K) y son similares a los materiales dopados con $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ que tienen valores CCT de ~ 6000 bajo $\lambda_{\text{ex}} = 348$ nm reportados por Yu y cols. en 2021 [210].

Los vidrios de la serie VBSG-4 con Ga_2O_3 presentaron luminiscencia persistente, al igual que los vidrios con adiciones de CaO. En la Figura 7–73 se puede observar como la luminiscencia de los materiales con diversos contenidos de Ga_2O_3 aún persiste después de que la luz UV fue apagada (véase los videos en los enlaces mostrados en el Anexo 3).

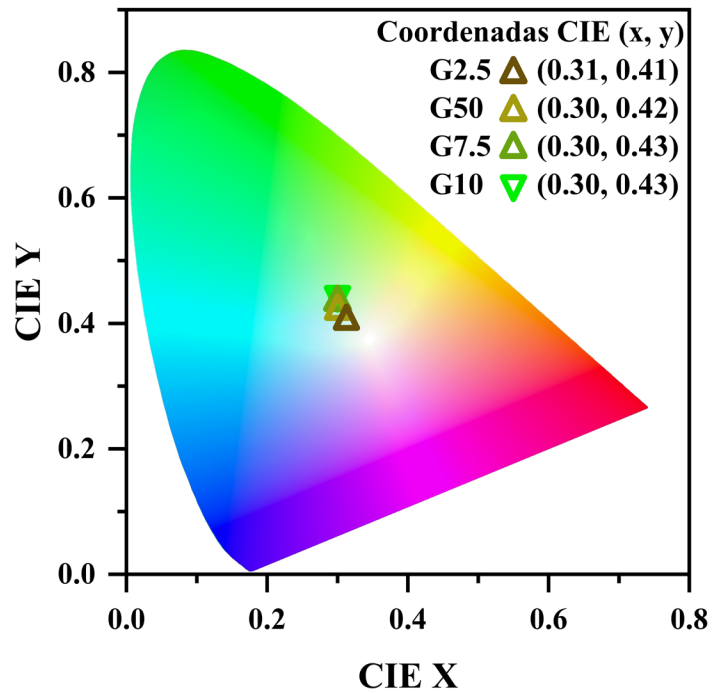


Figura 7-72. Coordenadas CIE de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol).

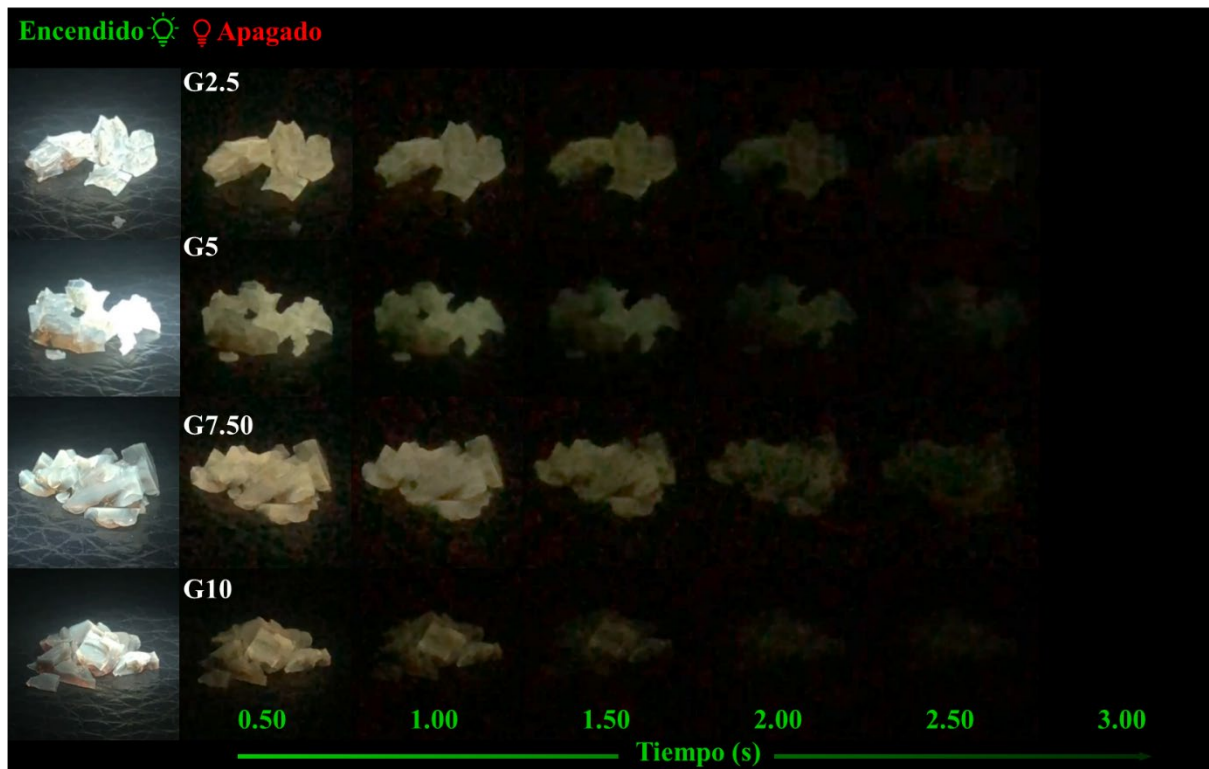


Figura 7-73. Imágenes de las propiedades luminiscentes de los vidrios de la serie VBSG-4 con diversos contenidos de Ga_2O_3 (% mol) bajo una fuente de excitación de 370 nm.

Conclusiones de la sección 7.2.3.3.

1. Los vidrios con incorporación de Ga_2O_3 obtenidos mediante sol-gel mostraron naturaleza totalmente amorfa debido a que se observa el halo característico alrededor de los 23° en 2θ sin la presencia de las fases de ácido bórico y óxido de boro.
2. De acuerdo con los resultados de FT-IR, la adición de Ga_2O_3 aumentó el contenido de ONP, debido a que aumenta la intensidad de los grupos $[\text{BO}_3]$, Q^1 y Q^0 .
3. El borde de absorción se desplazó hacia mayores longitudes de onda a medida que se adiciona Ga_2O_3 debido a que se incorpora una mayor cantidad de carbono durante la síntesis.
4. La E_g de los vidrios con 2.5 y 5% mol Ga_2O_3 disminuyó debido a que se aumenta el máximo de la banda de valencia por el incremento del contenido de los ONP, mientras que con 7.5 y 10% mol de Ga_2O_3 aumenta debido a que la E_g del Ga_2O_3 es mayor a la del SiO_2 .
5. Los vidrios con incorporación de Ga_2O_3 presentaron luminiscencia persistente debido al carbono incorporado.
6. Los espectros de PL de los vidrios con Ga_2O_3 presentaron un pico ancho centrado a 509 nm con una emisión verde debido principalmente a la incorporación de carbono.
7. Los vidrios con Ga_2O_3 presentaron coordenadas CIE alrededor de $\sim 0.30-0.42$ correspondientes al color verde.

8. Conclusiones generales

- Se sintetizaron vidrios transparentes de borosilicato variando el contenido de Tm_2O_3 o Ga_2O_3 mediante fusión-enfriamiento y sol-gel.
- Todos los vidrios de las series VBFE fueron amorfos debido a que presentan el halo característico a 30° en 2θ .
- Los vidrios de las series VBSG exhibieron generalmente la naturaleza amorfa debido a que presentan el halo característico a 23° en 2θ . De acuerdo con los resultados de DRX, los vidrios de las series VBSG-3,4 son totalmente amorfos, mientras que los vidrios de las series VBSG-1,2 presentan difracciones que corresponden a las fases de H_3BO_3 y B_2O_3 .
- Tanto el Tm_2O_3 como el Ga_2O_3 presentaron un comportamiento de óxido modificador dentro de la red vítrea en todas las series (VBFE y VBSG), debido a que ocasionaron un aumento de la concentración de los ONP, así como la aparición de la anomalía bórica.
- La adición de Tm_2O_3 aumentó la absorción del pico relacionado con las transiciones electrónicas de Tm^{3+} mientras que la E_g óptica se redujo. Similarmente, la adición de Ga_2O_3 aumentó la absorción del borde de absorción mientras que la E_g óptica se redujo.
- Mediante el análisis de PL se observó que los vidrios dopados con Tm_2O_3 obtenidos por fusión-enfriamiento mostraron un espectro de emisión centrado a 450 nm que corresponde a la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, cuya emisión fue de color azul.
- Los análisis de PL mostraron que los vidrios sintetizados por sol-gel dopados con Tm_2O_3 exhiben dos picos, uno centrado a 450 nm que corresponde al ion Tm^{3+} y otro pico amplio de tipo gaussiano centrado a 509 nm que cubre la región de 450 a 700 nm, la combinación de ambos picos emite luz blanca, lo cual aún no se había reportado en la literatura.
- La emisión blanca en los vidrios de la serie VBSG-2 fue debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los enlaces C=C y C=O detectados en los espectros de alta resolución de C 1s de XPS.
- La adición del 5% mol de CaO a los vidrios de la serie VBSG-3 causó que el amplio pico centrado en 509 nm se desfasara hacia mayores longitudes de onda y que aumentara su luminiscencia.

- La adición de Ga_2O_3 a los vidrios sintetizados por sol-gel dopados con Tm_2O_3 y CaO causó que el amplio pico a 509 nm se desfasara hacia mayores longitudes de onda y que disminuyera su luminiscencia, debido a una mayor cantidad de PQC.
- Se desarrolló una síntesis sol-gel simple para producir vidrios de borosilicato luminiscentes dopados con tulio con emisión de luz blanca, cuya intensidad se ha mantenido estable durante al menos 6 meses.
- Mediante el método de fusión-enfriamiento se obtuvieron vidrios dopados con Tm^{3+} más transparentes en el espectro visible que los vidrios obtenidos por sol-gel.
- Los vidrios dopados con Tm^{3+} sintetizados mediante sol-gel mostraron emisiones distintas a aquellas correspondientes a los vidrios obtenidos por fusión-enfriamiento.
- Finalmente, estos vidrios son prometedores candidatos para aplicaciones ópticas, como almacenamiento óptico de alta densidad y como fósforos en aplicaciones de iluminación de estado sólido.

9. Trabajo futuro

- Sintetizar vidrios base $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Tm}_2\text{O}_3$ con adiciones de Ga_2O_3 mediante fusión-enfriamiento y realizar un análisis mediante DRX, FT-IR, UV-vis y fotoluminiscencia.
- Realizar un análisis de XPS y MET a los vidrios con adiciones de Ga_2O_3 obtenidos por los dos métodos de síntesis.
- Realizar un análisis de bioactividad *in vitro* a vidrios seleccionados para estudiar su carácter bioactivo en estos vidrios.
- Estudiar a fondo las impurezas de carbono para identificar con certeza su naturaleza cristaloquímica.
- Realizar un tratamiento térmico para promover la cristalización parcial de vidrios seleccionados.

10. Anexos

1. Solución de ácido nítrico (HNO₃)

En un matraz volumétrico se vierte la cantidad necesaria de (HNO₃) para obtener la solución a la concentración deseada, esta cantidad se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$N = \frac{g \cdot e}{PM \cdot V}$$

Donde N es valor de la normalidad deseada (eq gramo/L), g son los gramos de soluto (g) necesarios, e puede tomar diferentes valores, tales como: el estado de oxidación de soluto, número de iones H⁺ o iones OH⁻; PM es el peso molecular (g/mol) y V es el volumen total de la solución a preparar (L). Despejando g de esta fórmula se obtiene la cantidad necesaria para la solución. Finalmente, se afora el matraz con agua desionizada y se homogeniza adecuadamente.

Nota: es posible conservar la solución a temperatura ambiente durante un lapso de 3 a 4 semanas, sin que existan variaciones considerables durante la síntesis.

2. Solución de metóxido de calcio (Ca(OCH₃)₂)

Se agrega a un vaso de precipitados la cantidad estequiométrica de Ca(OCH₃)₂ necesaria para incorporar 5, 10 o 15% de CaO al vidrio de borosilicato VB, tomando en cuenta su pureza. Después, se agrega etilenglicol (C₂O₂H₆) en una relación molar 1:30 de Ca(OCH₃)₂: C₂O₂H₆. Posteriormente, la mezcla se deja en agitación durante 24 h para que se logre disolver todo el soluto. Pasado este tiempo, la solución se tornará amarilla transparente y tendrá un pH alto (10-12). Tomando en cuenta que la preparación del vidrio se realiza con una catálisis ácida es necesario ajustar el pH a un valor entre 1 y 2 con una solución 10 N de HNO₃ (véase Anexo 1). Finalmente, la solución está lista para emplearse en la preparación de los vidrios por sol-gel.

Nota: después de haber realizado el ajuste del pH a un rango de 1-2, es posible conservar la solución a temperatura ambiente durante un lapso de 1 a 2 días, sin que existan variaciones considerables durante la síntesis.

3. Enlaces de internet

Enlaces de internet de los videos con los vidrios de borosilicato dopados con tulio, calcio y galio sintetizados por sol-gel expuestos a una luz UV de 370 nm antes y después de su irradiación.

Composición de los vidrios	Enlace de internet
$80.25\text{SiO}_2-14\text{B}_2\text{O}_3-5\text{CaO}-0.75\text{Tm}_2\text{O}_3$	https://www.youtube.com/shorts/U2IWFdizsRA
$77.75\text{SiO}_2-14\text{B}_2\text{O}_3-5\text{CaO}-2.5\text{Ga}_2\text{O}_3-0.75\text{Tm}_2\text{O}_3$	https://www.youtube.com/shorts/PL72_RW76Mc

11. Bibliografía

- [1] Y.B. Saddeek, K.A. Aly, S.A. Bashier, Optical study of lead borosilicate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 2407–2412. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.055>.
- [2] N.S. Satpute, S.J. Dhoble, Role of rare-earth ions for energy-saving LED lighting devices, in: *Energy Materials: Fundamentals to Applications*, Elsevier, 2021: pp. 407–444. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823710-6.00018-2>.
- [3] M. He, J. Jia, J. Zhao, X. Qiao, J. Du, X. Fan, Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2963–2980. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.227>.
- [4] J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kaewjaeng, S. Kothan, H.J. Kim, Luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ scintillating glasses, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 583–589. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60065-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60065-0).
- [5] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Luminescence properties and energy transfer from Gd³⁺ to Tb³⁺ ions in gadolinium calcium silicoborate glasses for green laser application, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.056>.
- [6] E.E. Campos-Zuñiga, I.L. Alonso-Lemus, V. Agarwal, J. Escorcía-García, Sol-gel synthesis for stable green emission in samarium doped borosilicate glasses, *Ceram. Int.* 45 (2019) 24052–24059. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.110>.
- [7] V.E. Cenicerós-Orozco, J. Escorcía-García, C.A. Gutiérrez-Chavarría, V. Agarwal, H.U. López-Herrera, Orange-reddish photoluminescence enhancement and wollastonite nanocrystals formation induced by CaO in Sm³⁺-doped calcium sodium borosilicate glasses, *Ceram. Int.* 48 (2022) 14537–14549. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.347>.
- [8] Xiang Weidong, Zhong Jiasong, Borosilicates Obtained by Sol-Gel Method, in: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 2016: pp. 621–661.
- [9] F. Branda, F. Arcobello-Varlese, A. Costantini, G. Luciani, Branda. Tg and FT-IR (2.5-x)CaO·x/3M₂O₂·2SiO₂ (M=Y, La, In, Al, Ga) glasses. *J. Non. Cryst. Solids.* 246 (1999) 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00039-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00039-3) (accessed June 24, 2023).
- [10] F. Kurtuldu, N. Mutlu, A.R. Boccaccini, D. Galusek, Gallium containing bioactive materials: A review of anticancer, antibacterial, and osteogenic properties, *Bioact. Mater.* 17 (2022) 125–146. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.12.034>.
- [11] J.C. Lapp, J.E. Shelby, Effect of Small Concentrations of Gallium Oxide on the Structure of Sodium Silicate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 1986.
- [12] C. Ronda, Challenges in Application of Luminescent Materials, a Tutorial Overview, *Pr. Electromagn. Res. S.* 147, 81-93, 2014. doi:10.2528/PIER14051103.
- [13] Cees Ronda, Luminescence from theory to applications, (2006) 1-29.
- [14] G.B. Nair, S.J. Dhoble, Introduction to luminescence, in: *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, Elsevier, 2021: pp. 3–33. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819605-2.00001-x>.
- [15] A.J. Syed, J.C. Anderson, Applications of bioluminescence in biotechnology and beyond, *Chem Soc Rev.* 50 (2021) 5668–5705. <https://doi.org/10.1039/d0cs01492c>.
- [16] M.J. Molaei, A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence, *Talanta.* 196 (2019) 456–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.042>.

- [17] Zhao Ying, Alien Fungi: Why some mushrooms glow in the dark, CGTN, See the Difference. (2019). <https://news.cgtn.com/news/2019-11-16/Alien-Fungi-Why-some-mushrooms-glow-in-the-dark-LF11UH6Iq4/index.html> (accessed July 3, 2023).
- [18] Karásek Brno Řečkovice, Chemiluminescence, Chemistry and Light. (2020). <https://www.chemistryandlight.eu/theory/chemiluminescence/> (accessed July 3, 2023).
- [19] Ashley, Photoluminescence, Cave Of The Mounds National Natural LandMark By ThemeSpiral.Com.(2023). <https://www.caveofthemounds.com/2020/07/06/photoluminescence/> (accessed July 3, 2023).
- [20] M. Whelan, The Fluorescent Lamp, Edison Tech Center. (2023). <https://edisontechcenter.org/Fluorescent.html> (accessed July 3, 2023).
- [21] Anne Helmenstine, How Glow in the Dark Stars Work, Science Notes Learn Science Do Science. (2019). <https://sciencenotes.org/what-are-glow-in-the-dark-stars-made-of/> (accessed July 3, 2023).
- [22] L. Liang, J. Chen, K. Shao, X. Qin, Z. Pan, X. Liu, Controlling persistent luminescence in nanocrystalline phosphors, *Nat. Mater.* 22 (2023) 289–304. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01468-y>.
- [23] L.L. Noto, H.C. Swart, B.M. Mothudi, P.S. Mbule, M.S. Dhlamini, The Dynamics of Luminescence, in: *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and Their Applications*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/65050>.
- [24] H. Klauk, *Organic electronics: materials, manufacturing and applications*, in *Luminescence from theory to applications*, 2006.
- [25] W.M. (William M.) Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor handbook.*, CRC Press/Taylor and Francis, 2007.
- [26] M. Dramićanin, Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation, in: *Luminescence Thermometry*, Elsevier, 2018: pp. 33–61. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102029-6.00003-8>.
- [27] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>.
- [28] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen, Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED, *J. Lumin.* 126 (2007) 707–710. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.028>.
- [29] M.A. Omary, H.H. Patterson, Luminescence, theory, in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 2016: pp. 636–653. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X>.
- [30] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert, White light-emitting diodes: History, progress, and future, *Laser Photon Rev.* 11 (2017). <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>.
- [31] Harper A. Charles, *Handbook of ceramics, glasses, and diamonds*, Maryland, 2001.
- [32] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kibrisli, M.C. Ersundu, A.E. Ersundu, Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications - A review, *J. Phys: Condens. Matter.* 33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac22d9>.
- [33] M.S. Sadeq, H.Y. Morshidy, Effect of mixed rare-earth ions on the structural and optical properties of some borate glasses, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18327–18332. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.046>.
- [34] Gustav. Tammann, *La condición del vidrio “Der Glaszustand”*, Germany, 1933.
- [35] K.J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Elsevier, 1-69, 2002.

- [36] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization* Second Edition, 2013.
- [37] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non-Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [38] S. Karlsson, B. Jonson, C. Stålhandske, The Technology of Chemical Glass Strengthening – A Review, In: *Glass Technology*, (2010). 51, 2, 41-54.
- [39] A. Malewski, M. Kozłowski, J. Podwórny, M. Środa, W. Sumelka, Developments on Constitutive Material Model for Architectural Soda-Lime Silicate (SLS) Glass and Evaluation of Key Modelling Parameters, *Materials.* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16010397>.
- [40] R. Kurtulus, T. Kavas, K.A. Mahmoud, I. Akkurt, K. Gunoglu, M.I. Sayyed, The effect of Nb₂O₅ on waste soda-lime glass in gamma-rays shielding applications, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 32 (2021) 4903–4915. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05230-5>.
- [41] G. Rim, A.K. Marchese, P. Stallworth, S.G. Greenbaum, A.H.A. Park, 29Si solid state MAS NMR study on leaching behaviors and chemical stability of different Mg-silicate structures for CO₂ sequestration, *Chem. Eng. J.* 396 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125204>.
- [42] D.R. Uhlmann, R.R. Shaw, The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly, *J. Non-Cryst. Solids.* 347-349, (1969).
- [43] V.T. Adamiv, Ya. V. Burak, I. S. Girnyk, I. M. Teslyuk, Thermal properties alkaline and alkaline-earth borate glasses, Lviv. Ukraine, (2013).
- [44] G. Macrelli, Chemical strengthening of glass by ion-exchange, (2017).
- [45] Dean W. Matson, Shiv K. Sharma, John A. Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst Solids.* 58 (1983) 323–352. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90032-7).
- [46] H. Bach, D. Krause, *The Properties of Optical Glass*, Springer, 1-11, (2005).
- [47] K. Baral, A. Li, W.Y. Ching, Ab Initio Modeling of Structure and Properties of Single and Mixed Alkali Silicate Glasses, *J. Phys. Chem. A.* 121 (2017) 7697–7708. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06530>.
- [48] A. Shamim, K.M. Khan, A. Ahmad, M. Suleman, A. Mateen, A. Naseem, Optical band gap determination in lead silicate glasses, *Int. J. Electron.* 67 (1989) 235–242. <https://doi.org/10.1080/00207218908921075>.
- [49] A.L. Stepanov, Nonlinear Optical Properties of Metal Nanoparticles in Silicate Glass, in: *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier Inc., (2016) 165–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39309-6.00007-9>.
- [50] P. Richet, A. Whittington, F. Ois Holtz, H. Behrens, S. Ohlhorst, M. Wilke, Water and the density of silicate glasses, *Contrib. Mineral. Petrol.* 138 (2000) 337–347. <https://doi.org/10.1007/s004100050567>.
- [51] N. Kitamura, K. Fukumi, J. Nishii, N. Ohno, Relationship between refractive index and density of synthetic silica glasses, *J. Appl. Phys.* 101 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2748861>.
- [52] D.B. Leviton, B.J. Frey, Temperature-dependent absolute refractive index measurements of synthetic fused silica, in: *Optomechanical Technologies for Astronomy*, SPIE, (2006): p. 62732K. <https://doi.org/10.1117/12.672853>.

- [53] L. Deng & J. Du, Effects of system size and cooling rate on the structure and properties of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* (2018).148, 024504.
- [54] J. Matthew, D. Lane, Cooling rate and stress relaxation in silica melts and glasses via microsecond molecular dynamics, *Phys. Rev.* (2015). 92, 012320.
- [55] S. Dadsetan, H. Siad, M. Lachemi, O. Mahmoodi, M. Sahmaran, Optimization and characterization of geopolymer binders from ceramic waste, glass waste and sodium glass liquid, *J. Clean. Prod.* 342 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130931>.
- [56] J. Jiusti, E.D. Zanutto, S.A. Feller, H.J. Austin, H.M. Detar, I. Bishop, D. Manzani, Y. Nakatsuka, Y. Watanabe, H. Inoue, Effect of network formers and modifiers on the crystallization resistance of oxide glasses, *J. Non-Cryst Solids.* 550 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120359>.
- [57] Y. Pepe, G. Bilir, M. Yuksek, A. Karatay, E.A. Yildiz, A. Elmali, Nonlinear optical performance and optical limiting of germanate glasses modified with PbF_2 and B_2O_3 induced by nanosecond pulsed laser, *J. Non-Cryst. Solids.* 590 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121704>.
- [58] Y. Makhkhas, D. Benchekroun, H. Lassri, M. Sajieddine, Y. Khoulaki, Study of phosphate glasses containing iron, sodium and chromium: $30\text{Fe}_2\text{O}_3-3\text{Cr}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{O}-55\text{P}_2\text{O}_5$, *Mater. Chem. Phys.* 279 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125740>.
- [59] J. Lu, Z. Shan, J. Zhang, Y. Su, K. Yi, Y. Zhang, Q. Zheng, Mechanical properties of mixed modified oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 16 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100125>.
- [60] Y. Gueguen, P. Houizot, F. Célarié, M. Chen, A. Hirata, Y. Tan, M. Allix, S. Chenu, C. Roux-Langlois, T. Rouxel, Structure and viscosity of phase-separated BaO-SiO_2 glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*100 (2017) 1982–1993. <https://doi.org/10.1111/jace.14642>.
- [61] G.A. Sycheva, Crystal Growth and Nucleation in Glasses in the Lithium Silicate System, *J. Cryst. Process. Technol.* 06 (2016) 29–55. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2016.64004>.
- [62] S. Miyasaka, T. Ishiyama, M. Nakano, K. Yanagihara, Y. Hayashi, T. Omata, Surface modification of soda–lime–silicate glass via the high-temperature electrochemical injection of tin ions, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147421>.
- [63] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, C. Schick, Kauzmann paradox and the crystallization of glass-forming melts, *J. Non-Cryst. Solids.* 501 (2018) 21–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.045>.
- [64] D. He, C. Gao, Effect of boron on crystallization, microstructure and dielectric properties of CBS glass-ceramics, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16246–16255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.011>.
- [65] H. Zhu, H. Zhou, M. Liu, P. Wei, G. Ning, Low temperature sintering and properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass ceramics for LTCC applications, *J. Alloys Compd.* 482 (2009) 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.179>.
- [66] M.F.S.M. Shofri, M.H.M. Zaid, R.A.A. Wahab, K.A. Matori, S.H.A. Aziz, Y.W. Fen, The effect of boron substitution on the glass-forming ability, phase transformation and optical performance of zinc-boro-soda-lime-silicate glasses, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 6987–6993. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.022>.

- [67] W. Peng-Fei, H.-Q. Zhou, H.-K. Zhu, D. Bin, J. Wang, Microstructure and microwave dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass ceramics with various B₂O₃ contents, *J. Cent. South Univ. Technol.* 18 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0846-8>.
- [68] Y. Cheng, H. Xiao, C. Shuguang, B. Tang, Structure and crystallization of B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glasses, *Physica B.* 404 (2009) 1230–1234. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.198>.
- [69] W.C. Lepry, S.N. Nazhat, The anomaly in bioactive sol-gel borate glasses, *Mater Adv.* 1 (2020) 1371–1381. <https://doi.org/10.1039/d0ma00360c>.
- [70] J. Krogh-Moe, The structure of vitreous and liquid boron oxide, *J. Non-Cryst Solids.* 1 (1969) 269–284.
- [71] Y. Lai, Y. Zeng, X. Tang, H. Zhang, J. Han, H. Su, Structural investigation of calcium borosilicate glasses with varying Si/Ca ratios by infrared and Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 6 (2016) 93722–93728. <https://doi.org/10.1039/c6ra20969f>.
- [72] G. Kaur, G. Pickrell, N. Sriranganathan, V. Kumar, D. Homa, Review and the state of the art: Sol-gel and melt quenched bioactive glasses for tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. Part. B.* 104 (2016) 1248–1275. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33443>.
- [73] H. Reuter, *Sol-Gel Processes*, 1991. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.19910030510>.
- [74] C Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1st ed., Academic press., London, (2013).
- [75] R.M. Almeida, M.C. Gonçalves, *Sol-Gel Process and Products, Technology, History, and Culture.* 2 (2021) 969–979.
- [76] L. Joseph, A. Tumuluri, L.C. Klein, Progress in proton conducting sol-gel glasses, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 102 (2022) 482–492. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05705-9>.
- [77] L. Li, F. Wang, Q. Liao, Y. Wang, H. Zhu, Y. Zhu, Synthesis of phosphate based glass-ceramic waste forms by a melt-quenching process: The formation process, *J. Nucl. Mater.* 528 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151854>.
- [78] E. Fiume, C. Migneco, E. Verné, F. Baino, Comparison between bioactive sol-gel and melt-derived glasses/glass-ceramics based on the multicomponent SiO₂-P₂O₅-CaO-MgO-Na₂O-K₂O System, *Materials.* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030540>.
- [79] Eisenhüttenleute, Verein Deutscher., *Slag Atlas*, 2da ed., 1995.
- [80] J. Bachler, J. Giebelmann, T. Loerting, Experimental evidence for glass polymorphism in vitrified water droplets, *PNAS.* 118 (2021) 2021. <https://doi.org/10.1073/pnas.2108194118/-/DCSupplemental>.
- [81] J. Shen, Y.H. Sun, J. Orava, H.Y. Bai, W.H. Wang, Liquid-to-liquid transition around the glass-transition temperature in a glass-forming metallic liquid, *Acta Mater.* 225 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117588>.
- [82] A.D. Prakash, M. Singh, R.K. Mishra, T.P. Valsala, A.K. Tyagi, A. Sarkar, C.P. Kaushik, Studies on modified borosilicate glass for enhancement of solubility of molybdenum, *J. Non-Cryst Solids.* 510 (2019) 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.019>.
- [83] H.X. Li, Z.C. Lu, S.L. Wang, Y. Wu, Z.P. Lu, Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications, *Prog. Mater. Sci.* 103 (2019) 235–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.003>.
- [84] B. Sarac, J. Eckert, Thermoplasticity of metallic glasses: Processing and applications, *Prog. Mater. Sci.* 127 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100941>.

- [85] M. Secu, C. Secu, C. Bartha, Optical properties of transparent rare-earth doped sol-gel derived nano-glass ceramics, *Materials*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14226871>.
- [86] R.B. Figueira, Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review, *Polymers*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12030689>.
- [87] A. Santiago de la Rosa, D.A. Cortés-Hernández, Efecto de la incorporación de Sr⁺² en la estructura cristalina de silicatos de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y de bioactividad, CINVESTAV, 2019.
- [88] Y. Li, R.M. Almeida, Elimination of porosity in heavily rare-earth doped sol-gel derived silicate glass films, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 61 (2012) 332–339. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2632-3>.
- [89] S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe, Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 14 (2008) 1387–1391. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2008.920285>.
- [90] J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, Z. Xia, Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence, *J. Rare Earths*. 37 (2019) 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.001>.
- [91] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kibrisli, M.C. Ersundu, A.E. Ersundu, Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications - A review, *J. Phys. Condens. Matter*. 33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac22d9>.
- [92] M. Liu, Optical Properties of Carbon Dots: A Review, *Nanoarchitectonics*. 1 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.37256/nat.112020124.1-12>.
- [93] L. Wang, R.J. Xie, T. Suehiro, T. Takeda, N. Hirosaki, Down-Conversion Nitride Materials for Solid State Lighting: Recent Advances and Perspectives, *Chem. Rev.* 118 (2018) 1951–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00284>.
- [94] M. Shang, C. Li, J. Lin, How to produce white light in a single-phase host?, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1372–1386. <https://doi.org/10.1039/c3cs60314h>.
- [95] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu, Y. Wang, A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass, *Laser Photonics Rev.* 8 (2014) 158–164. <https://doi.org/10.1002/lpor.201300140>.
- [96] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, J. Qiu, Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals, *Prog. Mater. Sci.* 97 (2018) 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>.
- [97] P. Rekha Rani, M. Venkateswarlu, S. Mahamuda, K. Swapna, N. Deopa, A.S. Rao, Spectroscopic studies of Dy³⁺ ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses, *J. Alloys Compd.* 787 (2019) 503–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.088>.
- [98] J. Massera, P. Głuchowski, M. Lastusaari, L.C.V. Rodrigues, L. Petit, J. Hölsä, L. Hupa, M. Hupa, New alternative route for the preparation of phosphate glasses with persistent luminescence properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1255–1261. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.007>.
- [99] D. Ehrt, Photoluminescence in glasses and glass ceramics, in: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2009. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012001>.
- [100] S.A.A. Wahab, K.A. Matori, S.H.A. Aziz, M.H.M. Zaid, M.M.A. Kechik, A.Z.K. Azman, R.E.M. Khaidir, M.Z.A. Khiri, N. Effendy, Effect of ZnO on the phase transformation and optical properties of silicate glass frits using rice husk ash as a SiO₂ source, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 11013–11021. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.005>.

- [101] E. Piatti, E. Verné, M. Miola, Synthesis and characterization of sol-gel bioactive glass nanoparticles doped with boron and copper, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13706–13718. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.252>.
- [102] A.K. Yadav, C.R. Gautam, P. Singh, Crystallization and dielectric properties of Fe₂O₃ doped barium strontium titanate borosilicate glass, *RSC Adv.* 5 (2015) 2819–2826. <https://doi.org/10.1039/c4ra11301b>.
- [103] V. Uma, K. Marimuthu, G. Muralidharan, Effect of modifier oxides (SrO, Al₂O₃, ZnO, CdO, PbO and Bi₂O₃) on the luminescence properties of Er³⁺ doped telluroborate glasses for laser and optical amplifier applications, *J. Lumin.* 207 (2019) 534–544. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.001>.
- [104] T. Tite, A.C. Popa, B.W. Stuart, H.R. Fernandes, I.M. Chirica, G.A. Lungu, D. Macovei, C. Bartha, L. Albulescu, C. Tanase, S. Nita, N. Rusu, D.M. Grant, J.M.F. Ferreira, G.E. Stan, Independent and complementary bio-functional effects of CuO and Ga₂O₃ incorporated as therapeutic agents in silica- and phosphate-based bioactive glasses, *J. Materiomics.* 8 (2022) 893–905. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.12.009>.
- [105] L. Calvez, Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications, *CR. Phys.* 18 (2017) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.05.003>.
- [106] P.K. Singh, D.K. Dwivedi, Chalcogenide glass: Fabrication techniques, properties and applications, *Ferroelectrics.* 520 (2017) 256–273. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1412187>.
- [107] A. Zakery, S.R. Elliott, Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review, *J. Non-Cryst Solids.* 330 (2003) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>.
- [108] F. Chen, Q. Yu, B. Qiao, T. Xu, S. Dai, W. Ji, Investigations of structure and nonlinear optical properties of gold doped germanium-gallium-sulfur chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 412 (2015) 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.004>.
- [109] T.X. Wei, Z. Zhang, Z. Yang, Y. Sheng, R.P. Wang, Optical damage and the third-order nonlinearity in GeGaS glasses, *Chalcogenide Lett.* 19 (2022) 627–635. <https://doi.org/10.15251/CL.2022.199.627>.
- [110] M. Środa, S. Świontek, D. Fraś, Effect of Ga₂O₃ on the structure and properties of TeO₂–GeO₂ glass doped with Pr³⁺, *J. Non-Cryst Solids.* 526 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119699>.
- [111] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, Optical properties of transparent Li₂O–Ga₂O₃–SiO₂ glass-ceramics embedding Ni-doped nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1891272>.
- [112] M. Środa, S. Świontek, D. Fraś, Effect of Ga₂O₃ on the structure and properties of TeO₂–GeO₂ glass doped with Pr³⁺, *J. Non-Cryst Solids.* 526 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119699>.
- [113] D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, W. Tang, Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices, *Mater. Today Phys.* 11 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157>.
- [114] Z. Gao, X. Lu, Y. Chu, S. Guo, L. Liu, Y. Liu, S. Sun, J. Ren, J. Yang, The distribution of rare earth ions in a γ-Ga₂O₃ nanocrystal-silicate glass composite and its influence on the photoluminescence properties, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 2944–2950. <https://doi.org/10.1039/c8tc00325d>.

- [115] Shuji Nakamura, InGaN-Based multi-quantum-well-structure Laser Diodes, *J. Appl. Phys.* 35 (1996) 74–76.
- [116] D. Feezell, S. Nakamura, Invention, development, and status of the blue light-emitting diode, the enabler of solid-state lighting, *CR Phys.* 19 (2018) 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.12.001>.
- [117] P. Vani, G. Vinitha, K.A. Naseer, K. Marimuthu, M. Durairaj, T.C. Sabari Girisun, N. Manikandan, Thulium-doped barium tellurite glasses: structural, thermal, linear, and non-linear optical investigations, *J. Mater. Sci – Mater. Electron.* 32 (2021) 23030–23046. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06787-5>.
- [118] K. Annapurna, M. Das, S. Buddhudu, Spectral analysis of thulium doped zinc-borosilicate glass, *Physica B.* 388 (2007) 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.350>.
- [119] L.A. Jacob, S. Sisira, K.P. Mani, K. Thomas, D. Alexander, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, High purity blue photoluminescence in thulium activated α - $\text{Na}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ nanocrystals via host sensitization, *J. Lumin.* 223 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117169>.
- [120] M.C.P. Tavares, E.B. da Costa, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, White phosphor using Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -and Tm^{3+} -doped sol-gel derived lead-fluorosilicate transparent glass ceramic excited at 980 nm, *Opt. Mater. (Amst).* 75 (2018) 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.039>.
- [121] G. Lakshminarayana, U. Caldiño, A.N. Meza-Rocha, A. Lira, P.V. Rao, V. Singh, A. Dahshan, I. V. Kityk, D.E. Lee, J. Yoon, T. Park, Fluorescence features of Tm^{3+} -doped multicomponent borosilicate and borotellurite glasses for blue laser and S-band optical amplifier applications, *Opt. Mater. (Amst).* 96 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109354>.
- [122] V. Naresh, K. Gupta, C. Parthasaradhi Reddy, B.S. Ham, Energy transfer and colour tunability in UV light induced $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$: ZnB glasses generating white light emission, *Spectrochim. Acta, Part A.* 175 (2017) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.023>.
- [123] Y. Zhang, W. Gong, J. Yu, Y. Lin, G. Ning, Tunable white-light emission via energy transfer in single-phase $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Re}^{3+}$ (Re = Tm, Tb, Dy, Eu) phosphors for UV-excited WLEDs, *RSC Adv.* 5 (2015) 96272–96280. <https://doi.org/10.1039/c5ra19345a>.
- [124] J. Lin, C. Yang, P. Huang, S. Wang, M. Liu, N. Jiang, D. Chen, Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX_3 (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals triggered by upconverting Tm: KYb2F7 nanoparticles for high-level anti-counterfeiting, *Chem. Eng. J.* 395 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125214>.
- [125] A. Górný, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with Tm^{3+} and Dy^{3+} ions, *Spectrochim. Acta, Part A.* 192 (2018) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.014>.
- [126] P. Li, X. Xu, J. Zhao, P. Awasthi, X. Qiao, J. Du, X. Fan, G. Qian, Lanthanide doped fluorosilicate glass-ceramics: A review on experimental and theoretical progresses, *J. Rare Earths.* 40 (2022) 169–192. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.014>.
- [127] G. Eriksson, P. Wu, M. Blandert, A.D. Pelton, Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-SiO_2 and CaO-SiO_2 Systems, *Can. Metall. Q.* 33, (1994) 13-21.

- [128] M. Shevchenko, E. Jak, Experimental Liquidus Study of the Ternary CaO-ZnO-SiO₂ System, *Metall. Mater. Trans B.* 50 (2019) 2780–2793. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01709-7>.
- [129] T.B. Nijalingappa, M.K. Veeraiah, G.P. Darshan, D. Kavyashree, S.C. Sharma, H.B. Premkumar, H. Nagabhushana, Surface adaptation prompted enhanced photo and thermoluminescence properties of Dy³⁺ doped wollastonite nanophosphor, *Mater. Chem. Phys.* 249 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123070>.
- [130] D. He, H. Zhong, C. Gao, Characteristics and dielectric properties of ZrO₂-doped calcium borosilicate glass-ceramics, *Mater. Res. Bull.* 123 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110703>.
- [131] S.Y. Marzouk, R. Seoudi, D.A. Said, M.S. Mabrouk, Linear and non-linear optics and FTIR characteristics of borosilicate glasses doped with gadolinium ions, *Opt. Mater. (Amst)*. 35 (2013) 2077–2084. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.023>.
- [132] R. Kaur, S. Singh, O.P. Pandey, FT-IR structural investigation of gamma irradiated BaO-Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses, *Phys. B.* 407 (2012) 4765–4769. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.031>.
- [133] A. Rahimnejad Yazdi, M. Towler, The effect of the addition of gallium on the structure of zinc borate glass with controlled gallium ion release, *Mater. Des.* 92 (2016) 1018–1027. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.082>.
- [134] N. Mutlu, F. Kurtuldu, I. Unalan, Z. Neščáková, H. Kaňková, D. Galusková, M. Michálek, L. Liverani, D. Galusek, A.R. Boccaccini, Effect of Zn and Ga doping on bioactivity, degradation, and antibacterial properties of borate 1393-B3 bioactive glass, *Ceram. Int.* 48 (2022) 16404–16417. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.192>.
- [135] T. Skopak, S. Kroeker, K. Levin, M. Dussauze, R. Méreau, Y. Ledemi, T. Cardinal, E. Fargin, Y. Messaddeq, Structure and Properties of Gallium-Rich Sodium Germano-Gallate Glasses, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 1370–1378. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08632>.
- [136] A.W. Wren, A. Coughlan, L. Placek, M.R. Towler, Gallium containing glass polyalkenoate anti-cancerous bone cements: Glass characterization and physical properties, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 1823–1833. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4624-4>.
- [137] G. Hou, C. Zhang, W. Fu, G. Li, J. Xia, Y. Ping, Improvement of mechanical strength in Y³⁺/La³⁺ co-doped silicate glasses for display screen, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11850–11855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.066>.
- [138] R. Kaur, V. Bhatia, D. Kumar, S.M.D. Rao, S. Pal Singh, A. Kumar, Physical, structural, optical and thermoluminescence behavior of Dy₂O₃ doped sodium magnesium borosilicate glasses, *Results. Phys.* 12 (2019) 827–839. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.005>.
- [139] R.A. Youness, M.A. Taha, A.A. El-Kheshen, M. Ibrahim, Influence of the addition of carbonated hydroxyapatite and selenium dioxide on mechanical properties and in vitro bioactivity of borosilicate inert glass, *Ceram. Int.* 44 (2018) 20677–20685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.061>.
- [140] H.U. López-Herrera, J. Escorcía-García, C.A. Gutiérrez-Chavarría, V. Agarwal, V.E. Ceniceros-Orozco, Influence of CaO and Dy₂O₃ on the structural, chemical and optical properties of thermally stable luminescent silicate nanoglass-ceramics, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 1544–1557. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.148>.

- [141] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceramics*. 2012 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.5402/2012/428497>.
- [142] L.A. Adams, E.R. Essien, E.E. Kaufmann, A new route to sol-gel crystalline wollastonite bioceramic, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 132–138. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1480685>.
- [143] K.N. Dalby, H.W. Nesbitt, V.P. Zakaznova-Herzog, P.L. King, Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 4297–4313. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.005>.
- [144] Q. Huang, J. Liu, X. He, T. Liu, A. Lu, Analysis of structure evolution and performance in alkali-free glass substrates via XPS and infrared: Boron-aluminum anomaly, *J. Non-Cryst. Solids.* 555 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120531>.
- [145] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Ho, K.N. Dalby, Y. Huang, Z. Yan, Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in Na_2O-SiO_2 glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study, *J. Non-Cryst Solids.* 357 (2011) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.031>.
- [146] S. Sanchez-Salcedo, G. Malavasi, A.J. Salinas, G. Lusvardi, L. Rigamonti, L. Menabue, M. Vallet-Regi, Highly-bioreactive silica-based mesoporous bioactive glasses enriched with gallium (III), *Materials*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11030367>.
- [147] Y. Miura, H. Kusano, T. Nanba, S. Matsumoto, X-ray photoelectron spectroscopy of sodium borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 290, (2001). 1-14.
- [148] X. Lin, Q. Huang, L. Liu, Y. Zhang, T. Ning, A. Lu, Y. Jiang, Analysis of unconventional boron-aluminum anomaly induced by mixed alkaline earth effect in glass substrate, *Mater. Chem. Phys.* 282 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125973>.
- [149] A. Saeed, Y.H. Elbashar, S.U. El Kameesy, Optical Spectroscopic Analysis of High Density Lead Borosilicate Glasses, *Silicon.* 10 (2018) 185–189. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9391-7>.
- [150] A. Almasbek, A. Kozlovskiy, V. V. Zdorovets, The effect of doping with gallium and indium oxides on the optical and shielding characteristics of $0.5TeO_2-(0.5-2x)MoO_3-xGa_2O_3-xIn_2O_3$ glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 118 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111271>.
- [151] S. Athokpam, B. Jeevan Fernandes, K.P. Ramesh, K.J. Mallikarjunaiah, Effect of the zinc substitution on the physical and optical properties of tellurium vanadate glasses, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.594>.
- [152] T. Sambasiva Rao, D. V. Krishna Reddy, S.K. Taherunnisa, A. Siva Sesha Reddy, P. Venkateswara Rao, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, Studies on structural characterization and near white light emission through energy transfer between Ce^{3+} and Tb^{3+} in barium gallium borosilicate glasses, *J. Mol. Struct.* 1190 (2019) 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.065>.
- [153] I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, Resonant cavity modes in gallium oxide microwires, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4732153>.
- [154] T.S. Sian, G.B. Reddy, Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 82 (2004) 375–386. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.12.007>.

- [155] Ernest M. Levin, Howard F. McMurdie, Ernest 1949 The system BaO-B₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 32 (1949) 99–105.
- [156] P. Nandi, D. Dutta, B. Sanyal, R. Mishra, M. Goswami, A.K. Arya, Structure-property correlation study of gamma irradiated BaO-PbO-K₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses, J. Non-Cryst. Solids. 595 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121833>.
- [157] S. Kumar, K. Singh, D. Kumar, SiO₂/B₂O₃ glass formers effect on transparency and mechanical properties of soda-lime borosilicate glasses for automobile applications, J. Non-Cryst. Solids. 618 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2023.122530>.
- [158] A. Marzuki, F.D. Ega, A. Saraswati, Effect of B₂O₃ addition on thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ glasses, Mater. Res. Express. 9 (2022). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac55c5>.
- [159] G. Lakshminarayana, A. Wagh, A. Lira, I. V. Kityk, D.E. Lee, J. Yoon, T. Park, Dy³⁺: B₂O₃-Al₂O₃-ZnO-Bi₂O₃-BaO-M₂O (M = Li; Na; and K) glasses: Judd–Ofelt analysis and photoluminescence investigation for WLED applications, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 31 (2020) 2481–2496. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02785-w>.
- [160] M. Monisha, N.S. Prabhu, A. Nancy D’Souza, S. Bharadwaj, R.J. Chowdary, M.I. Sayyed, A.M.S. Alhuthali, Y. Al-Hadeethi, S.D. Kamath, Structural, dielectric, optical and photoluminescence studies of Tm³⁺ doped B₂O₃-BaO-MgO-Li₂O-Na₂O-LiF glasses featuring strong blue emission, J. Non-Cryst Solids. 560 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.120733>.
- [161] Y. Yang, Y. Chu, Z. Chen, Y. Ma, L. Liao, H. Li, J. Peng, N. Dai, J. Li, L. Yang, Blue upconversion luminescence for Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped borosilicate glasses, J. Lumin. 195 (2018) 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.035>.
- [162] A.S. Abouhaswa, Y.S. Rammah, S.E. Ibrahim, A.A. El-Hamalawy, Structural, optical, and electrical characterization of borate glasses doped with SnO₂, J. Non-Cryst. Solids. 494 (2018) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.04.051>.
- [163] G. Suneel, S. Rajasekaran, J. Selvakumar, C.P. Kaushik, J.K. Gayen, K. V. Ravi, Determination of reaction kinetics during vitrification of radioactive liquid waste for different types of base glass, Nucl. Eng. Technol. 51 (2019) 746–754. <https://doi.org/10.1016/j.net.2018.12.002>.
- [164] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, Korean J. Chem. Eng. 23 (2006) 736–740.
- [165] N. Bansal, A. Arora, S. Singh Danewalia, & K. Singh, Synthesis, Characterization and Bioactivity of Fluoride Containing Borosilicate Glass Matrix Composite, Silicon. 13. (2021), 1723–1730. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00562-7/Published>.
- [166] G.J. Vander Stouw, S.K. Sundaram, Thermal stability of crystalline phases in MnO-doped zinc borosilicate glasses, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 126 (2020) 1-13. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03750-9>.
- [167] A.M. Fayad, W.M. Abd-Allah, F.A. Moustafa, Effect of gamma irradiation on structural and optical investigations of borosilicate glass doped yttrium oxide, Silicon. 10 (2018) 799–809. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9533-6>.
- [168] A.I. Damian-Buda, G. Voicu, B.S. Vasile, A. Banciu, F. Iordache, L.T. Ciocan, Development of mesoporous borosilicate bioactive glass nanoparticles containing Mg²⁺ and Zn²⁺: biocompatibility, bioactivity and antibacterial activity, J. Non-Cryst. Solids. 594 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121819>.

- [169] J.J. Morrell, Protection of Wood-Based Materials, in: Handbook of Environmental Degradation of Materials, Third Edition, 2018: pp. 343–368. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00017-4>. (accessed June 21, 2023).
- [170] M. Ozekmekci, M. Copur, Synthesis of CaCO₃ and trimethyl borate by reaction of ulexite and methanol in the presence of CO₂, *J. CO₂ Util.* 42 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101321>.
- [171] O.A. Shilova, I.N. Tsvetkova, T. V. Khamova, B. Angelov, I.A. Drozdova, I.Y. Kruchinina, G.P. Kopitsa, Sol-gel synthesis and structure of nanocomposites based on tetraethoxysilane and boron compounds, *Glass Phys. Chem.* 47 (2021) S48–S62. <https://doi.org/10.1134/S1087659621070099>.
- [172] J. Feng, B.L. Su, H. Xia, S. Zhao, C. Gao, L. Wang, O. Ogbeide, J. Feng, T. Hasan, Printed aerogels: Chemistry, processing, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 3842–3888. <https://doi.org/10.1039/c9cs00757a>.
- [173] B.J.C. Thomas, M.S.P. Shaffer, A.R. Boccaccini, Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites, *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.04.006>.
- [174] J. Bhomia, J. Sharma, R.A. Sharma, Y. Singh, Some boron compounds of semicarbazones: Antimicrobial activity and precursor for the sol-gel transformation to nanosized boron oxide, *New J. Chem.* 42 (2018) 10376–10385. <https://doi.org/10.1039/c8nj00683k>.
- [175] A.T.G. Kullberg, A.A.S. Lopes, R.C.C. Monteiro, Effect of ZnF₂ addition on the crystallization behaviour of a zinc borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids.* 468 (2017) 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.030>.
- [176] M. Mehdipour, A. Afshar, M. Mohebbali, Electrophoretic deposition of bioactive glass coating on 316L stainless steel and electrochemical behavior study, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9832–9839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.038>.
- [177] S.F. Wang, B.C. Lai, Y.F. Hsu, C.A. Lu, Physical and structural characteristics of sol-gel derived CaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics and their dielectric properties in the 5G millimeter-wave bands, *Ceram. Int.* 48 (2022) 9030–9037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.085>.
- [178] M. Liu, J. Zhong, X. Ma, Y. Huang, W. Xiang, Sodium borosilicate glass doped with Ni nanoparticles: Structure, formation mechanism and nonlinear optical properties, *J. Non-Cryst. Solids.* 522 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119560>.
- [179] S. Khoshshima, A.Z. Alshemary, A. Tezcaner, S. Surdem, Z. Evis, Impact of B₂O₃ and La₂O₃ addition on structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite, *P Process. Appl. Ceram.* 12 (2018) 143–152. <https://doi.org/10.2298/pac1802143k>.
- [180] H.-J. Zhang, Y. Zhang, C. Cai, Z.-F. Ma, Y. Xue, J. Zhang, High-Performance Heteroatoms (B, S) Single- and Dual-Doped Co/C Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Electrochem. Soc.* 168 (2021) 104511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2c17>.
- [181] C.T.M. Dung, L.T.T. Giang, D.H. Binh, L. van Hieu, T.T.T. Van, Understanding up and down-conversion luminescence for Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-SnO₂ glass-ceramics, *J. Alloys Compd.* 870 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159405>.
- [182] A. Kozmidis-Petrovic, J. Šesták, Forty years of the Hrubý glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification

- ability, in: *J. Therm. Anal. Calorim*, 2012: pp. 997–1004. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1926-6>.
- [183] M.Y. Pudza, Z.Z. Abidin, S. Abdul-Rashid, F.M. Yassin, A.S.M. Noor, M. Abdullah, Synthesis and Characterization of Fluorescent Carbon Dots from Tapioca, *ChemistrySelect*. 4 (2019) 4140–4146. <https://doi.org/10.1002/slct.201900836>.
- [184] J.C. Carrillo-Rodríguez, A.M. Garay-Tapia, B. Escobar-Morales, J. Escorcía-García, M.T. Ochoa-Lara, F.J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus, Insight into the performance and stability of N-doped Ordered Mesoporous Carbon Hollow Spheres for the ORR: Influence of the nitrogen species on their catalytic activity after ADT, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 26087–26100. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.047>.
- [185] J.A. Colón Santana, E.E. Mora, L. Price, R. Balerio, L. Shao, M. Nastasi, Synthesis, thermal stability and the effects of ion irradiation in amorphous Si-O-C alloys, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 350 (2015) 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.074>.
- [186] G. Zhu, R. Guo, W. Luo, H.K. Liu, W. Jiang, S.X. Dou, J. Yang, Boron doping-induced interconnected assembly approach for mesoporous silicon oxycarbide architecture, *Natl Sci. Rev.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa152>.
- [187] K.S. Shaaban, E.S. Yousef, E.A. Abdel Wahab, E.R. Shaaban, S.A. Mahmoud, Investigation of Crystallization and Mechanical Characteristics of Glass and Glass-Ceramic with the Compositions $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}35\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}(20-x)\text{Na}_2\text{O}$, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 4549–4558. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04969-6>.
- [188] O. Kibrıslı, A.E. Ersundu, M.Ç. Ersundu, Dy³⁺ doped tellurite glasses for solid-state lighting: An investigation through physical, thermal, structural and optical spectroscopy studies, *J. Non-Cryst. Solids*. 513 (2019) 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.020>.
- [189] L. Ma, W. Xiang, H. Gao, L. Pei, X. Ma, Y. Huang, X. Liang, Carbon dot-doped sodium borosilicate gel glasses with emission tunability and their application in white light emitting diodes, *J. Mater. Chem. C. Mater.* 3 (2015) 6764–6770. <https://doi.org/10.1039/c5tc00918a>.
- [190] E.A. Stepanidenko, E. V. Ushakova, A. V. Fedorov, A.L. Rogach, Applications of carbon dots in optoelectronics, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano11020364>.
- [191] F. Xie, I. Gonzalo-Juan, H. Breitzke, C. Fasel, M. Trapp, G. Buntkowsky, H.J. Kleebe, R. Riedel, A.R. Boccaccini, E. Ionescu, Effect of Ca and B incorporation into silicon oxycarbide on its microstructure and phase composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 7645–7655. <https://doi.org/10.1111/jace.16620>.
- [192] C.S. McCamy, Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142–144.
- [193] K.A. Bashar, W.L. Fong, K.A. Haider, S.O. Baki, M.H.M. Zaid, M.A. Mahdi, Optical studies on Tb³⁺: Dy³⁺ singly and doubly doped Borosilicate glasses for white light and solid state lighting applications, *J. Non-Cryst Solids*. 534 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.119943>.
- [194] OSRAM SYLVANIA Inc., OSRAM SYLVANIA, LED ColorCalculator Software. (2023). <https://www.osram.us/cb/index.jsp> (accessed March 22, 2023).

- [195] Q. Zhang, X. Wang, Y. Wang, Full-visible-spectrum lighting realized by a novel Eu^{2+} -doped cyan-emitting borosilicate phosphor, *CrystEngComm*. 22 (2020) 4702–4709. <https://doi.org/10.1039/d0ce00794c>.
- [196] K.L. Wong, J.C.G. Bünzli, P.A. Tanner, Quantum yield and brightness, *J. Lumin.* 224 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117256>.
- [197] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 77 (2018) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.019>.
- [198] M. Mohapatra, A. Sengupta, S.K. Gupta, Enhancing Eu^{3+} red emission in borosilicate glass through $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer: An actinide acting as sensitizer for lanthanide luminescence, *J. Lumin.* 252 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119294>.
- [199] A. Santiago de la Rosa, D.A. Cortés-Hernández, J. Escorcia-García, H.U. López-Herrera, White-light luminescence from Tm^{3+} -doped borosilicate glass-ceramics synthesized by the sol-gel route, *Ceram. Int.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.002>.
- [200] V.A. Kravets, E. V. Ivanova, K.N. Orekhova, M.A. Petrova, G.A. Gusev, A.N. Trofimov, M. V. Zamoryanskaya, Synthesis and luminescent properties of bismuth borosilicate glass doped with Eu^{3+} , *J. Lumin.* 226 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117419>.
- [201] A. Joseph, S. Thomas, Energy, exergy and corrosion analysis of direct absorption solar collector employed with ultra-high stable carbon quantum dot nanofluid, *Renew Energy*. 181 (2022) 725–737. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.079>.
- [202] L.H. Zheng, X.Y. Sun, R.H. Mao, H.H. Chen, Z.J. Zhang, J.T. Zhao, Luminescence properties of Ce^{3+} -doped lithium borophosphate glasses and their correlations with the optical basicity, *J. Non-Cryst. Solids*. 403 (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.010>.
- [203] C. Yoon, H.G. Hong, H.C. Kim, D. Hwang, D.C. Lee, C.K. Kim, Y.J. Kim, K. Lee, High luminescence efficiency white light emitting diodes based on surface functionalized quantum dots dispersed in polymer matrices, *Colloids. Surf, A*. 428 (2013) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.045>.
- [204] J.H. Jo, H.S. Heo, K. Lee, Assessing Stability of Nanocomposites Containing Quantum Dot/Silica Hybrid Particles with Different Morphologies at High Temperature and Humidity, *Chem. Mater.* 32 (2020) 10538–10544. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03480>.
- [205] M. Ge, X. Huang, J. Ni, Y. Han, C. Zhang, S. Li, J. Cao, J. Li, Z. Chen, S. Han, One-step synthesis of self-quenching-resistant biomass-based solid-state fluorescent carbon dots with high yield for white lighting emitting diodes, *Dyes Pigm.* 185 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108953>.
- [206] G. Lozano, O.B. Silva, W. Faria, A.S.S. de Camargo, R.R. Gonçalves, D. Manzani, R. Bruna, V.A.G. Rivera, E. Marega, Cold white light emission in tellurite-zinc glasses doped with $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ under 980 nm, *J. Lumin.* 228 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117538>.
- [207] H. Yin, Y. Gao, Y. Gong, R. Buchanan, J. Song, M. Li, Wavelength dependence of Tb^{3+} doped magneto-optical glass Verdet constant, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10929–10933. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.156>.
- [208] G.S. Medeiros, L.F.M. Oliveira, F. V. Ferreira, L.P. Souza, R.A. Martin, I.R. de Oliveira, J.H. Lopes, A perfect pair: Niobium- and gallium-doped ceramic biomaterial enabled by

coupled synthesis method with potential application for bone regeneration and cancer-targeted therapy, *J. Non-Cryst. Solids.* 599 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121962>.

- [209] L. Souza, F. V. Ferreira, J.H. Lopes, J.A. Camilli, R.A. Martin, Cancer Inhibition and in Vivo Osteointegration and Compatibility of Gallium-Doped Bioactive Glasses for Osteosarcoma Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 45156–45166. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12102>.
- [210] P. Yu, W. Guo, R. Zhang, L. Su, J. Xu, White and tunable light emission in Eu^{3+} , Dy^{3+} codoped phosphate glass, *Opt. Mater. (Amst).* 114 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110939>.